# SYNTHESE

VON

# DERIVATEN DES BENZO-4-PYRANOLS

EINER NEUEN FARBSTOFFKLASSE

# UND DES BENZO-4-PYRANS.

---

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

**ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE**

EINER HOHEN

NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT ZU TÜBINGEN

VORGELEGT VON

**HERMANN WAGNER**
AUS STUTTGART.

---

**TÜBINGEN**
VERLAG VON FRANZ PIETZCKER
1901.

Von der Fakultät angenommen am 2. März 1901.

DRUCK VON H. LAUPP JR TÜBINGEN.

Meinen Eltern

in herzlicher Dankbarkeit

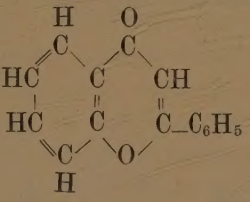
gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde in dem von Herrn Professor Dr. Freiherrn von Pechmann geleiteten chemischen Institut der Universität Tübingen auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. C. Bülow ausgeführt.

Meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Freiherrn von Pechmann und Herrn Professor Dr. C. Bülow, spreche ich für das mir während meiner ganzen Studienzeit entgegengebrachte Wohlwollen und die gütige Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit meinen aufrichtigsten Dank aus.

# Einleitung.

Seit Jahrzehnten bildet eine Reihe gelber Pflanzenfarbstoffe, nämlich Quercetin, Chrysin, Fisetin, Luteolin, Rhamnetin u. a., den Gegenstand umfassender Untersuchungen, an welchen sich hauptsächlich Piccard, Herzig, A. G. Perkin und v. Kostanecki beteiligt haben. Es ist diesen Forschern gelungen, die Konstitution der genannten Pflanzenfarbstoffe mit ziemlicher Sicherheit festzustellen; sie sind als Oxyderivate des 2-Phenyl-benzo-4-pyrons, des Flavons[1]) nach v. Kostanecki,



anzusehen.

In der Kalischmelze zerfallen von den angeführten Farbstoffen z. B. das Chrysin und das Fisetin nach folgenden Gleichungen:

$$\underset{\text{Chrysin}}{C_{15}H_{10}O_4} + 3H_2O = \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_3(OH)_3} + \underset{\text{Benzoesäure}}{C_6H_5 - CO_2H} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2}$$

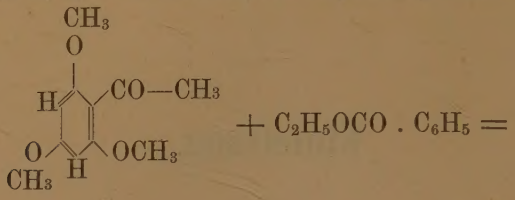
$$\underset{\text{Fisetin}}{C_{15}H_{10}O_6} + 3_2HO = \underset{\text{Resorcin}}{C_6H_4(OH)_2} + \underset{\text{Protocatechusäure}}{C_6H_3(OH)_2 - CO_2H} +$$

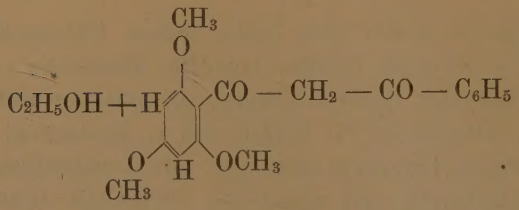
$$\underset{\text{Glycolsäure.}}{CH_2(OH) - CO_2H}$$

Der letzte Beweis für die Auffassung dieser Pflanzenfarbstoffe als Derivate des Benzo-4-pyrons wurde von St. v. Kostanecki erbracht, indem es ihm gelang, die Synthese sowohl verschiedener solcher Oxyderivate des 2-Phenyl-benzo-4-pyrons, als auch des Chrysins[2]) selbst und in allerletzter Zeit des Luteolins[3]) auszuführen; die Bildung des Chrysins geht in folgender Weise vor sich.

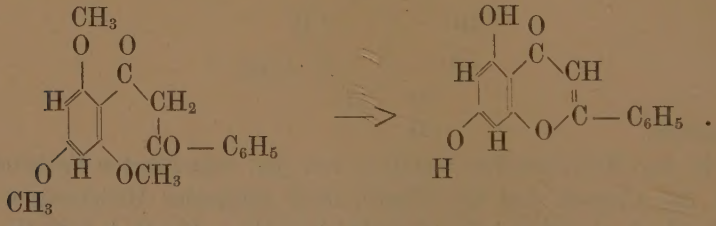
1) Siehe Seite 3; Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2901; 28, 2302.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2448.
3) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3410.

Benzoesäureäthylester wirkt auf Phloracetophenontrimethyläther bei Gegenwart von metallischem Natrium unter Bildung eines β-Diketons, des 2, 4, 6-Trimethoxy-Benzoylacetophenons:

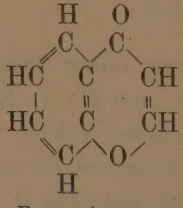




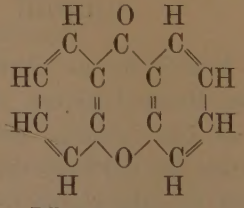
Letztere Verbindung geht beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure unter vollständiger Entmethylierung und unter Ringschliessung in Chrysin über:



Zu den Benzo-4-pyronen stehen in sehr naher Beziehung die Xanthone oder Dibenzo-4-pyrone. Die Muttersubstanzen beider finden in folgenden Formeln ihren Ausdruck:

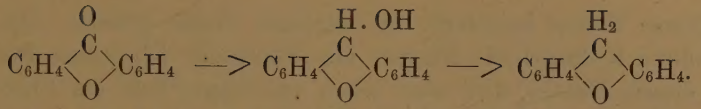


Benzo-4-pyron

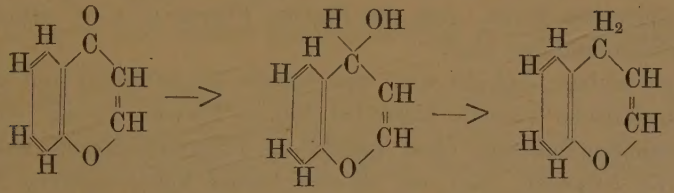


Dibenzo-4-pyron.

Im Gegensatz zu den Benzo-4-pyronen lässt sich das Xanthon durch Reduktion in das Xanthen überführen, wobei als Zwischenstufe das Xanthydrol auftritt:



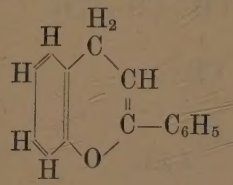
Eine solche Reduktion der Benzo-4-pyrone zu den entsprechenden Stammsubstanzen:



welche ich als „Benzo-4-pyranole“ und „Benzo-4-pyrane“ bezeichnen werde, scheint aber nach den Untersuchungen einiger der oben angeführten Forscher nicht auszuführen zu sein und man ist infolgedessen darauf angewiesen, den Weg der Synthese einzuschlagen, um zu diesen Verbindungen zu kommen. Bei den Versuchen, die ich, unter Zugrundelegung von entsprechenden Beobachtungen des Herrn Professor Dr. Bülow und auf seine Veranlassung, über die Condensation von Phenolen mit β-Diketonen anstellte, war die Möglichkeit gegeben, dass, wie weiterhin gezeigt werden wird, die Reaktion unter direkter Bildung von Substanzen verläuft, welche die Zwischenstufe von den Benzo-4-pyronen zu den Benzo-4-pyranen einnehmen und sich voraussichtlich zu letzteren reduzieren lassen werden. Unter geeigneter Wahl condensierender Mittel ist es thatsächlich gelungen, die Reaktion in dieser Weise auszuführen und nach Ermittlung der wichtigsten Eigenschaften dieser Körperklasse in quantitativer Weise nach ein und derselben Methode systematisch durchzuführen.

## Zur Nomenclatur.

1) Nach dem Vorschlage von St. v. Kostanecki[1]) wird das 2-Phenylbenzo-4-pyron als Flavon und dessen im Pyronkern hydroxylierter Abkömmling als Flavonol bezeichnet. An andrer Stelle[2]) wird von ihm der hypothetischen Stammsubstanz des Flavons

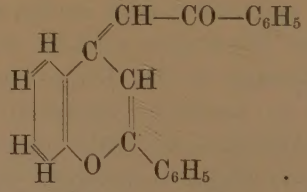


1) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2302.
2) Ber. d. d, chem. Ges. 31, 710.

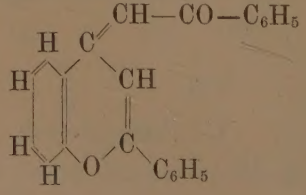
der Name Flaven beigelegt; in analoger Weise müssten nun im Pyrenkern hydroxylierte Flavene als „Flavenole“ bezeichnet werden. Mit diesem Namen wird aber schon seit langer Zeit ein Chinolinabkömmling bezeichnet und ist hiedurch der allgemein angestrebten Uebersichtlichkeit in der Nomenklatur keineswegs Genüge geleistet, ganz abgesehen davon, dass das Flavon, Flaven u. s. w. selbst nur Phenylabkömmlinge sind.

Ich schlage deshalb vor, den bereits eingeführten und gewiss auch praktische Vorteile bietenden Namen Flavon, da sich von der so benannten Substanz oben angeführte Pflanzenfarbstoffe ableiten, zwar zu belassen, aber von diesem Namen keine weiteren Ableitungen zu machen, sondern von dem allgemein eingeführten Namen „Benzo-γ-pyron“ oder besser „Benzo-4-pyron“[1]) auszugehen, so dass die der ganzen Körperklasse zu Grunde liegende Stammsubstanz als „Benzo-4-pyran“ und das Zwischenglied als „Benzo-4-pyranol“ zu bezeichnen sind.

2) Unter dem Namen „Phenacylidenflaven“ wurde im Jahre 1898 von St. von Kostanecki[2]) eine Substanz beschrieben, der folgende Constitution zukommt:



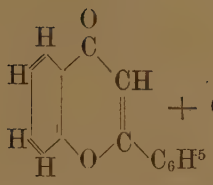
Das Phenacylidenflaven wäre nach dessen Auffassung als ein Benzo-4-pyranderivat anzusehen. Die von v. Kostanecki ausgeführten Untersuchungen ergaben, dass diese Verbindung durch Natriumalcoholat in Acetophenon, o-Oxyacetophenon und Benzoesäure gespalten wird. Nach der von ihm gegebenen Spaltungsgleichung zerfällt dieser Körper „wie ein ungesättigtes Keton in die beiden Componenten Acetophenon und Flavon“:



$+ H_2O =$

1) Siehe Seite 15.

2) Ber. d. d. Chem. Ges. 31, 710.




$+ CH_3 — CO — C_6H_5,$

welch letzteres eine weitere Spaltung erleidet in o-Oxy-acetophenon und Benzoesäure.

Ein eigentliches Benzo-4-Pyranderivat zerfällt aber durch Spaltung nicht in Componenten einer höheren Oxydationsstufe; es ist vielmehr das Phenacylidenflaven nach seinem chemischen Verhalten als ein Derivat des 2-Phenyl-benzo-4-pyron (des Flavon) anzusehen, indem die doppelte Bindung, beeinflusst durch das benachbarte Carbonyl, das Ketosauerstoffatom des Pyronkern vertritt. Mit dieser Auffassung steht auch die Bildungsweise dieses Körpers im Einklang, indem bei der Reaktion ein wahrer Pyronkörper entstehen sollte, derselbe aber durch Selbstoxydation zwei Wasserstoffatome verliert, wobei ein Produkt erhalten wird, dem obige Constitutionsformel zukommt.

# Theoretischer Teil.

## Kondensation der Phenole mit 1, 3-Diketonen.

Bei der Einwirkung condensierend wirkender Säuren auf eine Mischung aequimolekularer Mengen eines Phenols und eines β-Diketons verbinden sich dieselben unter Austritt von einem oder zwei Molekülen Wasser und gleichzeitiger Anlagerung eines Moleküls der Säure zu einer Reihe neuer Verbindungen, welche hauptsächlich durch folgende gemeinsame Eigenschaften ausgezeichnet sind.

1) Sie sind beizenziehende Farbstoffe, deren Färbeart in erster Linie durch die Art des angewandten Phenols bestimmt ist.

2) Wie schon oben bemerkt, sind die Reaktionskörper Säureadditionsprodukte, welche durch gute Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind und durch reines Wasser eine teilweise Dissoziation in Farbstoffbase und Säure erleiden.

3) Aus den sauren Lösungen werden die Farbstoffbasen durch Acetate in Form amorpher, zuweilen auch krystallinischer Niederschläge ausgefällt.

4) Als Farbstoffe gehen dieselben unter dem Einfluss reduzierend wirkender Agentien in die entsprechenden Leukokörper über, welche sich bereits unter dem Einfluss des Luftsauerstoffs wieder in die Farbstoffe zurückoxydieren.

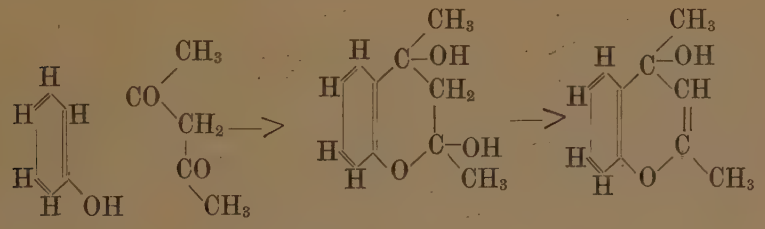
Die Phenole, welche bis jetzt zur Condensation angewandt wurden, sind Resorcin, Phloroglucin und Pyrogallol; Phenol selbst reagiert in nur so geringem Masse, dass es nicht gelang, ein Condensationsprodukt zu isolieren. Weitere Untersuchungen bestätigten, wie vorauszusehen war, die Erfahrung, welche H. v. Pechmann[1]) und C. Duisberg bei der Condensation von Phenolen mit Acetessigester gemacht haben: dass nemlich die Reaktion am glattesten verläuft, wenn das Phenol Hydroxyle in der Meta-stellung enthält und

1) Ber. d. d. chem. Ges. 22, 3681.

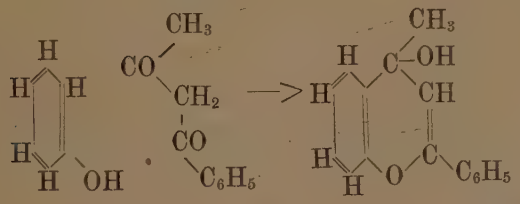
ferner, dass Substituenten negativer Natur sie ganz zu verhindern scheinen. Als β-Diketone sind verwendet worden Acetylaceton und Benzoylaceton. Es ist ersichtlich, dass man, einerseits durch die Verbindung eines Phenols mit den verschiedenen β-Diketonen und andererseits durch die Verbindung eines β-Diketons mit den verschiedenen Phenolen, eine grössere Zahl solcher Condensationsprodukte darstellen kann.

Die Verbindung des Phenols mit dem β-Diketon geht in der Weise vor sich, dass sich ein sechsgliedriger sauerstoffhaltiger Ring bildet, der mit dem Phenolkern zwei Kohlenstoffatome gemeinsam hat. Der Vorgang lässt sich am einfachsten derartig erklären, dass einerseits das Wasserstoffatom einer Hydroxylgruppe an das eine Ketosauerstoffatom und anderseits das zu dieser Hydroxylgruppe in Orthostellung befindliche Kernwasserstoffatom an das andre Ketosauerstoffatom tritt, wonach dann an dem entstandenen heterocyclischen Ring ein oder zwei Moleküle Wasser abgespalten werden. Die Abspaltung des ersten Moleküls Wasser findet zwischen den zum Kernsauerstoffatom in 2-3-Stellung befindlichen Kohlenstoffatomen statt, so dass die Vereinigung des Phenols mit den genannten Diketonen nach folgendem Schema vor sich geht:

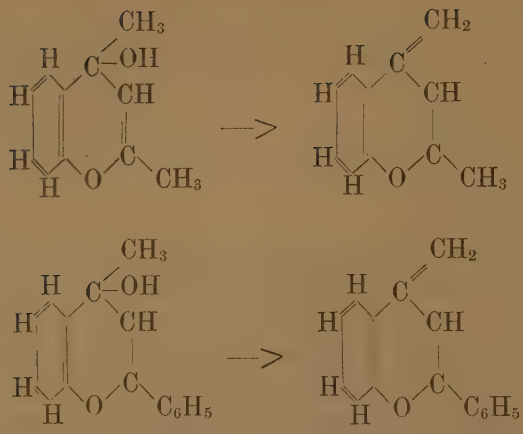
I.



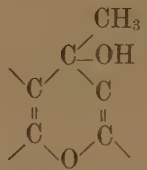
II.



Diese Condensationsprodukte spalten aber unter den bei der Condensation gegebenen Bedingungen noch ein zweites Molekül Wasser ab, sodass folgende Endprodukte auftreten:



Von solchen Condensationsprodukten ist eine grössere Zahl hergestellt worden und es hat sich ergeben, dass in allen Fällen, wo die Gruppierung



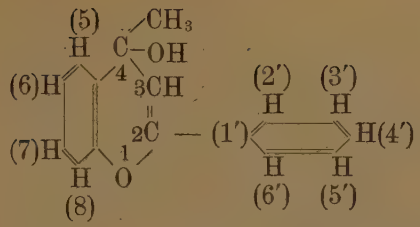
sich bilden sollte, ein weiteres Molekül Wasser abgespalten wird unter Bildung der Vinylidengruppe $\rangle C = CH_2$, wie sie von v. Pechmann und Ansel [1]) im Vinylidenoxanilid nachgewiesen worden ist. Dass diese Abspaltung eines zweiten Molekül Wasser aus derartigen Condensationsprodukten in der oben angegebenen Weise stattfindet, haben die weiteren Untersuchungen ergeben.

Diese Vinylidengruppierung zeigt ein der normalen Gruppierung $\rangle C\langle^{CH_3}_{OH}$ sehr ähnliches Verhalten sowohl in Beziehung auf die chromogenen Eigenschaften, als auch bei den meisten chemischen Reaktionen; so werden z. B. solche Verbindungen durch heisse Laugen in der Weise gespalten, als ob die normale Gruppierung vorliegen würde.

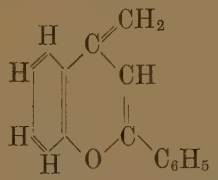
Nach dem in der Einleitung gemachten Vorschlage wäre nun z. B. eine Verbindung, der die Constitutionsformel

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 613.



zukommt, zu bezeichnen als Benzo-2-phenyl-4,4-methylpyranol[1]). Verbindungen, welchen die Formel



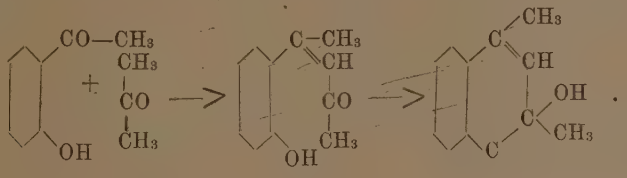
zu Grunde liegt, werden bezeichnet als Benzo-2-phenyl-4,4-anhydromethylpyranol.

## Spaltung der Condensationsprodukte durch Alkalien.

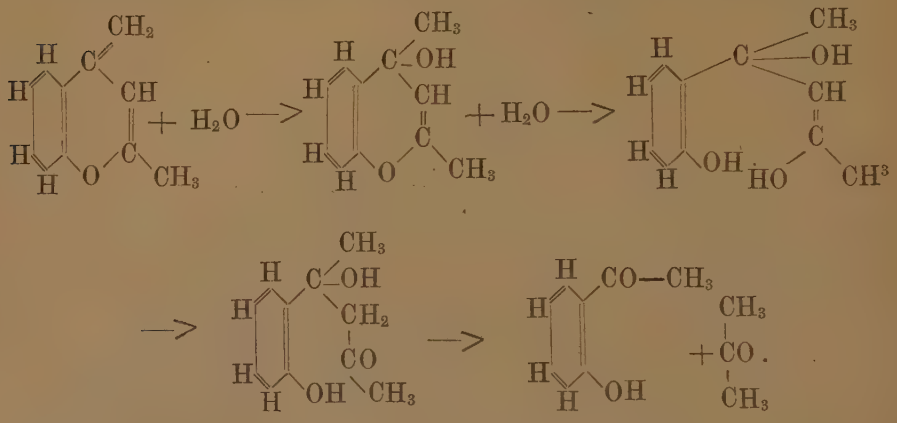
Die durch Condensation der genannten Phenole und β-Diketone erhaltenen Produkte sind gegen heisse Aetzlaugen sehr unbeständig; unterwirft man die aetzalkalische Lösung der Destillation, so geht sofort mit den Wasserdämpfen ein aliphatisches oder aromatisches Keton über, während aus der alkalischen Lösung ein aromatisches Oxy-Keton isoliert werden kann. Durch das Auftreten dieser Spaltungsprodukte[2]) wird in jedem einzelnen Falle die relative Stellung

1) Die Bezeichnung der Kohlenstoffatome geschieht entsprechend den Beschlüssen der Genfer Nomenklaturkommission; siehe Lexikon der Kohlenstoffverbindungen von M. M. Richter Seite 14 u. f.

2) Ein direkter Aufbau der Benzo-4-pyranole aus den Spaltungsprodukten scheint nicht auszuführen zu sein. In einem Gemenge von Resacetophenon und Aceton, welches mit condensierenden Säuren behandelt wurde, war kein Farbstoff nachzuweisen. Vielleicht dürfte man zum Ziele gelangen durch Condensation von Resacetophenon und Aceton durch Natriumalcoholat und darauf folgende Ringschliessung, welche durch Säuren zu bewirken wäre, wobei aber die Möglichkeit vorhanden ist, dass die Reaktion in einem etwas andern Sinne verläuft:



der Seitenkette zu den Phenolhydroxylen in eindeutiger Weise bestimmt. Der Vorgang der Spaltung ist in folgender Weise zu erklären. Der heterocyclische Ring wird an dem Kernsauerstoffatom aufgespalten, worauf dann eine Wasserstoffverschiebung stattfindet, so dass ein tertiärer 2-Oxyphenylketonalcohol entsteht, der nun durch weitere Einwirkung von Kalilauge die Ketonspaltung erleidet und dabei in ein Molekül Oxyketon und ein Molekül Keton zerfällt.



## I.

### Kondensationsprodukt aus Resorcin und Acetylaceton.

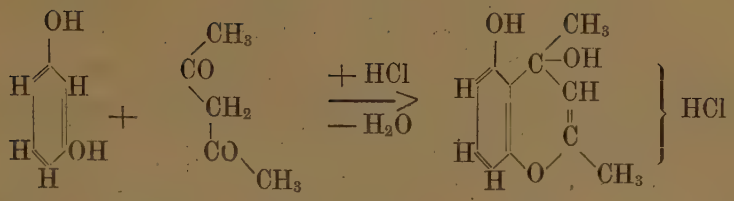
Unter dem Einfluss von Chlorwasserstoff geht die Condensation der Componenten in glatter Weise vor sich und es resultiert ein citronengelbes Chlorwasserstoffadditionsprodukt, dem nach den Ergebnissen der Analyse die empirische Formel $C_{11}\ H_{12}\ O_3 + HCl$ zukommt. Danach ist dasselbe aus je einem Molekül der Componenten entstanden unter Abspaltung eines Moleküls Wasser und Anlagerung eines Moleküls Chlorwasserstoff.

Infolge der vollständigen Symmetrie des Acetylacetons

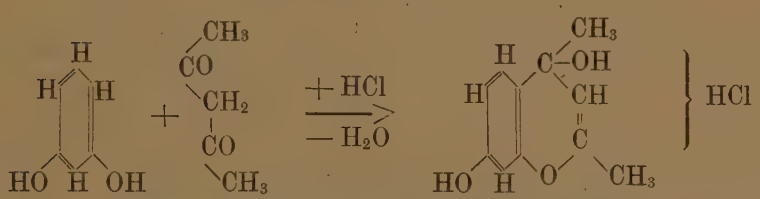
$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3$$

ist in Beziehung auf die relative Stellung der Endgruppen desselben zu dem Kernsauerstoffatom des entstehenden Pyranols keine Verschiedenheit möglich. Dagegen kann die Verbindung des einen Kohlenstoffatoms mit dem Benzolring an zwei Stellen stattfinden, entweder in o-Stellung oder in p-Stellung zu dem nicht in Reaktion tretenden Hydroxyl:

1.

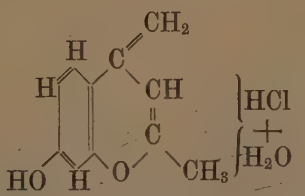


2.



Die weiteren Untersuchungen haben ergeben, dass die Reaktion sowohl hier als auch bei den im weiteren Verlauf dieser Arbeit beschriebenen Condensationen nach der letzteren Gleichung verläuft.

Es ist also bei den verschiedenen Phenolen stets das zur reagierenden Hydroxylgruppe in o-Stellung befindliche Wasserstoffatom, resp. bei Resorcin das zu der nicht reagierenden Hydroxylgruppe in p-Stellung befindliche, welches bei der Ringbildung in Reaktion tritt; dies war auch nach den Erfahrungen, die v. Pechmann[1]) bei seinen „Studien über Cumarine" gemacht hat, vorauszusehen. Trotzdem das Resorcin-Acetylaceton-Condensationsprodukt die normale Zusammensetzung des 7-Oxybenzo-2-methyl-4,4-methylpyranolhydrochlorid zu haben scheint, ist es zweifellos, dass, nach den Ergebnissen der Untersuchung der zugehörigen Farbstoffbase und ihrer Derivate, dieses Hydrochlorid als das 7-Oxybenzo-2-methyl-4,4-anhydromethylpyranolhydrochlorid aufzufassen ist, welches ein Molekül Krystallwasser enthält:

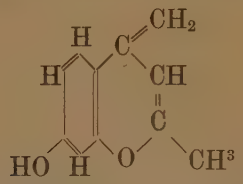


Ein direkter Nachweis des letzteren durch Bestimmung des Ge-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 32. 3683.

wichtsverlustes vor und nach dem Trocknen bei 100° ist nicht auszuführen, weil diese Chlorwasserstoffadditionsprodukte beim Erhitzen gleichzeitig einen Teil des angelagerten Chlorwasserstoffs abspalten.

Die Farbstoffbase wird aus der sauren Lösung durch Acetate als orangefarbener, amorpher Niederschlag abgeschieden und konnte nicht in krystallisierten Zustand übergeführt werden. Sie besitzt nach den Analysenergebnissen die empirische Formel $C_{11}H_{10}O_2$, (also ein Molekül Wasser weniger als deren Chlorwasserstoffadditionsprodukt), und es ergiebt sich daraus, dass der Farbstoffbase die Anhydroformel

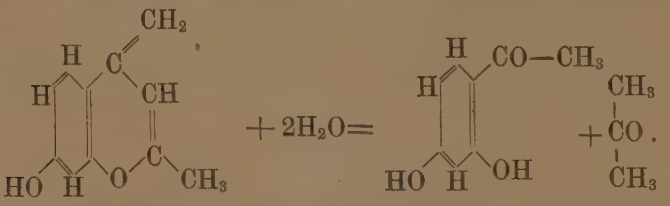


= 7-Oxybenzo-2-methyl-4,4-anhydromethylpyranol,

zukommt.

Hiernach und aus den Resultaten der Untersuchung weiterer Condensationsprodukte ist anzunehmen, dass in dem Chlorwasserstoffadditionsprodukt ein Molekül Krystallwasser enthalten sei.

Zur Constitutionsbestimmung wird das Condensationsprodukt mit verdünnter Kalilauge der Destillation unterworfen, wobei mit den Wasserdämpfen Aceton übergeht, während aus dem alkalischen Rückstand das 2,4-Dioxyacetophenon isoliert werden kann, das in seinen Eigenschaften vollständig mit dem von Nencki und Sieber aus Resorcin und Eisessig mittelst Chlorzink gewonnenen Resacetophenon übereinstimmte. Die Spaltung verläuft nach folgender Gleichung:



Durch das Auftreten von 2,4-Dioxyacetophenon als Spaltungsprodukt ist also nachgewiesen, dass die Kohlenstoffbindung zwischen dem 1,3-Diketon und dem Phenol in p-Stellung zum zweiten Substituenten des letzteren vor sich geht.

## II.

### Condensationsprodukt aus Resorcin und Benzoylaceton.

Bei der Reaktion wird dasselbe als gelbes Chlorwasserstoffadditionsprodukt erhalten, dem die empirische Formel ($C_{16}H_{14}O_3$+HCl) zukommt. Es ist darnach entstanden aus je einem Molekül der Componenten unter Abspaltung eines Molekül Wasser und Anlagerung eines Molekül Chlorwasserstoff.

Das Benzoylaceton

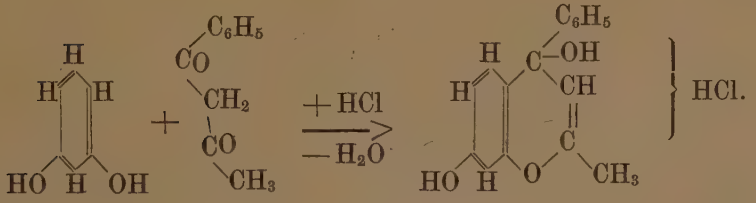
$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}C_6H_5$$

weist in seiner Constitution nicht eine so vollständige Symmetrie auf wie das Acetylaceton

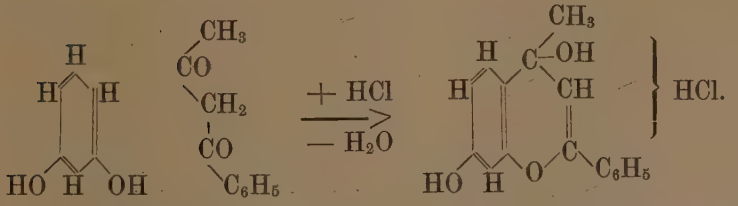
$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3,$$

indem das erstere am einen Ende seiner Kette eine Phenylgruppe, am andern eine Methylgruppe besitzt; infolgedessen ist die Möglichkeit vorhanden, dass die Phenylgruppe des Benzoylaceton entweder in 4- oder in 2-Stellung zum Ringsauerstoffatom zu stehen kommt, wie aus folgenden zwei Gleichungen zu ersehen ist.

1.



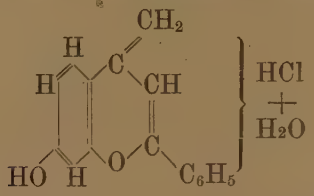

2.



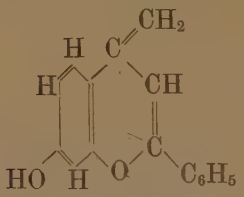

Die Untersuchung der Spaltungsprodukte hat ergeben, dass die Reaktion der zweiten Gleichung entsprechend vor sich gegangen ist.

Aus denselben Gründen, wie sie bei dem Hydrochlorid des Resorcin-Acetylaceton-Condensationsproduktes angegeben sind, ist das Hydrochlorid des Resorcin-Benzoylaceton-Condensationsproduktes auf-

zufassen als 7-Oxybenzo-2-phenyl-4,4-anhydromethylpyranolhydrochlorid in Verbindung mit einem Molekül Krystallwasser:

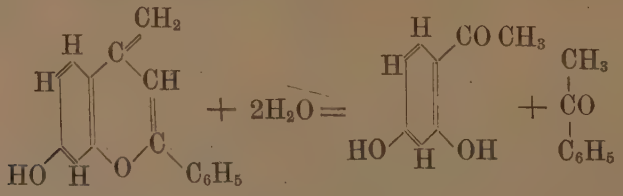



Die Farbstoffbase wird aus der sauren Lösung durch Acetate als roter, amorpher Niederschlag abgeschieden; sie konnte nicht in krystallinischen Zustand übergeführt werden. Die Farbstoffbase besitzt die empirische Formel $C_{16}H_{12}O_2$ und hat also ein Molekül Wasser weniger als das Chlorwasserstoffadditionsprodukt. Es liess sich somit hier dieselbe Erscheinung feststellen, wie bei dem Resorcin-Acetylaceton-Condensationsprodukt. Die Zusammensetzung und Constitution obiger Farbstoffbase, des 7-Oxybenzo-2-phenyl-4,4-anhydromethylpyranol findet in der Formel




ihren Ausdruck und es ist infolgedessen anzunehmen, dass in dem Chlorwasserstoffadditionsprodukt ein Molekül Krystallwasser enthalten ist.

Zur Constitutionsbestimmung wird die Verbindung mit verdünnter Kalilauge der Destillation unterworfen, wobei mit den Wasserdämpfen Acetophenon übergeht, während aus dem alkalischen Rückstand Resacetophenon isolirt werden kann:




Durch das Auftreten eines gemischten aromatischen Ketons einerseits und eines gemischten aromatischen Oxyketons andrerseits

ist der Beweis erbracht, dass die Phenylgruppe in 2-Stellung zum Kernsauerstoffatom sich befindet.

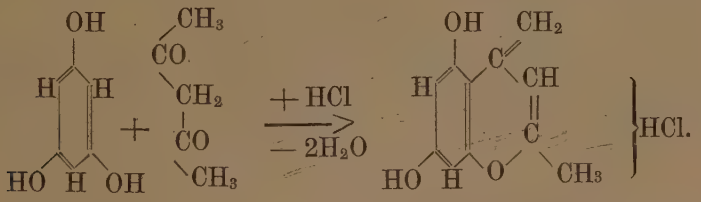
## III.

### Condensationsprodukt aus Phloroglucin und Acetylaceton.

Bei der Reaktion wird dasselbe als citronengelbes Chlorwasserstoffadditionspropukt erhalten, dem die empirische Formel ($C_{11}H_{10}O_3$ +HCl) zukommt. Es ist entstanden aus einem Molekül Phloroglucin und einem Molekül Acetylaceton unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser und Anlagerung eines Moleküls Chlorwasserstoff.

Es liegt also hier der erste Fall vor, dass bereits das Hydrochlorid diejenige Zusammensetzung aufweist, welche der Anhydroformel zukommt. Dadurch erhält die Annahme, dass die Hydrochloride des Resorcin-Acetylaceton- und des Resorcin-Benzoylaceton-Condensationsproduktes die durch die Anhydroformel ausgedrückte Constitution haben und ein Molekül Krystallwasser enthalten, eine weitere Stütze.

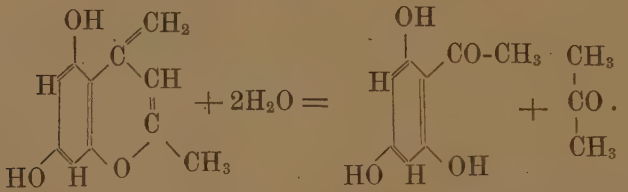
Da die Kernwasserstoffatome des Phloroglucins gleichwertig sind und ferner das Acetylaceton vollkommen symmetrisch gebaut ist, so kann die Reaktion zur Bildung des 5,7-Dioxybenzo-2-methyl-4,4-anhydromethylpyranol nur nach folgender Gleichung verlaufen:




Die Farbstoffbase kann infolge der Schwerlöslichkeit des Hydrochlorides nicht auf dem gewöhnlichen Wege aus verdünnt alkoholischer Lösung durch Acetat abgeschieden werden. Die Darstellung der Farbstoffbase geschieht auf die Weise, dass das Hydrochlorid in einer grösseren Menge Eisessig unter Zusatz von Kaliumacetat gelöst und diese Lösung mit viel Wasser verdünnt wird. Aus derselben wird dann die Farbstoffbase durch Sodalösung als citronengelbes Pulver abgeschieden, das sich unter dem Mikroskop als undeutlich krystallinisch erweist. Die Zusammensetzung derselben entspricht

der empirischen Formel $C_{11}H_{12}O_4$, aus welcher zu ersehen ist, dass die Farbstoffbase ein Molekül Krystallwasser enthält. Um diese letztere Annahme zu beweisen, wurde die krystallwasserhaltige Substanz im Wasserstoffstrom bei 110—115° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; der Gewichtsverlust entsprach genau einem Molekül Wasser. Hieraus ergiebt sich, dass die empirische Formel der Farbstoffbase durch $C_{11}H_{10}O_3 + H_2O$ auszudrücken ist.

Bei der Spaltung durch Kalilauge hätte nach den bisher gemachten Erfahrungen Aceton und Phloracetophenon, ein 2, 4, 6-Trioxyacetophenon, erhalten werden sollen:




Letzteres konnte nicht als solches isolirt werden, sondern in Form seiner weiteren Spaltungsprodukte, nemlich Phloroglucin und wie anzunehmen ist Essigsäure. Das war vorauszusehen, da von Piccard [1]) bereits bei der Spaltung des Chrysin ebenfalls dieses 2, 4, 6-Trioxyacetophenon nicht als solches, sondern in Form seiner weiteren Spaltungsprodukte isoliert wurde. Unter den Zerlegungsprodukten wurde zwar neben Aceton und Phloroglucin auch Essigsäure nachgewiesen, was aber insofern bedeutungslos ist, als bei den Condensationsprodukten mit Acetylaceton infolge einer Nebenreaktion unter den Spaltungsprodukten stets Essigsäure auftritt; in analoger Weise lässt sich unter den Spaltungsresultaten der Condensationsprodukte mit Benzoylaceton stets Benzoesäure nachweisen.

## IV.

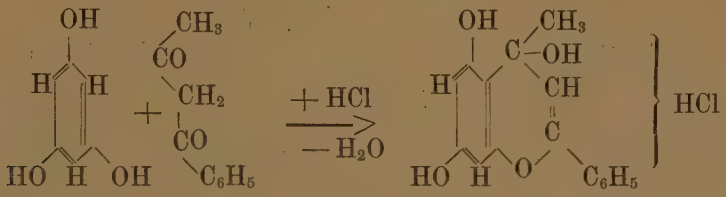
### Condensationsprodukt aus Phloroglucin und Benzoylaceton.

Bei der Reaktion wird dasselbe als orangerotes Chlorwasserstoffadditionsprodukt erhalten, dem die empirische Formel ($C_{16}H_{14}O_4$ + HCl) zukommt. Es ist demnach entstanden aus je einem Molekül der Componenten unter Abspaltung eines Molekül Wasser und Anlagerung eines Molekül Chlorwasserstoff.

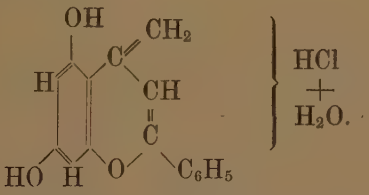
---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 7, 888.

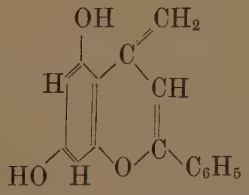
Die Verbindung des Phloroglucins mit dem Benzoylaceton geht in derselben Weise vor sich wie bei der Bildung des Resorcin-Benzoylaceton-Condensationsproduktes, so dass auch hier die Phenylgruppe in 2-Stellung zu dem Ringsauerstoffatom zu stehen kommt:



Aus denselben Gründen wie bei den bereits beschriebenen Condensationsprodukten ist das Hydrochlorid des Phloroglucin-Benzoylaceton-Condensationsproduktes aufzufassen als 5,7-Dioxybenzo-2-phenyl-4,4-anhydromethylpyranolhydrochlorid in Verbindung mit einem Molekül Krystallwasser:



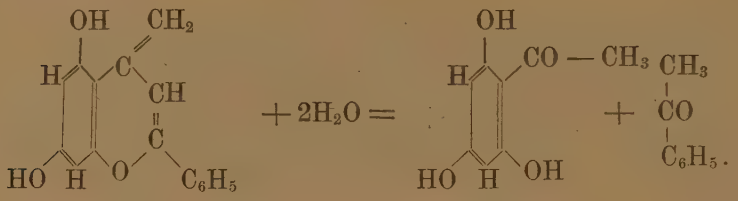
Die Farbstoffbase ist amorph, von rotbrauner Farbe und wird aus dem Chlorwasserstoffadditionsprodukt durch Acetate freigemacht. Sie besitzt die empirische Formel $C_{16}H_{12}O_3$ und enthält demnach ein Molekül Wasser weniger als das Chlorwasserstoffadditionsprodukt. Die Zusammensetzung und Constitution der Farbstoffbase findet in der Formel.



= 5,7-Dioxybenzo-2-phenyl-4,4-anhydromethylpyranol, ihren Ausdruck.

Die Spaltung dieses Condensationsproduktes durch Kalilauge wurde ganz genau ausgeführt wie diejenige des Phloroglucin-Acetylaceton-Condensationsproduktes; namentlich auch in Bezug auf die

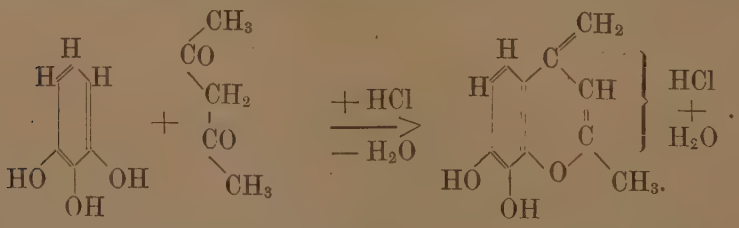
Dauer der Destillation. Ich hebe dies besonders hervor, da durch die Zerlegung Acetophenon und das in erster Linie erwartete 2, 4, 6-Trioxyacetophenon und nicht dessen weitere Spaltungsprodukte erhalten wurden:



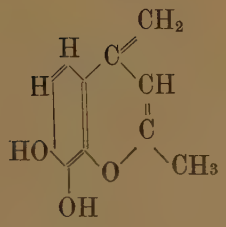
## V.

### Kondensationsprodukt aus Pyrogallol und Acetylaceton.

Bei der Reaktion wird dasselbe als orangerotes Chlorwasserstoffadditionsprodukt in krystallinischem Zustande erhalten, dem die empirische Formel ($C_{11}H_{12}O_4$+HCl) zukommt; es ist demnach entstanden aus je einem Molekül der Componenten unter Abspaltung eines Molekül Wasser und Anlagerung eines Molekül Chlorwasserstoff. Nach den Analysenresultaten der zugehörigen Farbstoffbase und anderen Ergebnissen, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit zur Besprechung kommen werden, ist dieses Hydrochlorid ebenfalls als das 7,8-Dioxybenzo-2-methyl-4,4-anhydromethylpyranolhydrochlorid in Verbindung mit einem Molekül Krystallwasser anzusehen. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

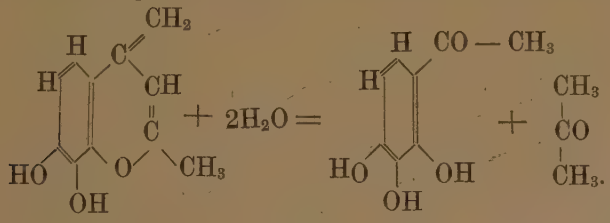


Die Farbstoffbase ist amorph, von rotvioletter Farbe und wird aus der sauren Lösung durch Acetate niedergeschlagen. Sie besitzt die empirische Formel $C_{11}H_{10}O_3$ und enthält somit ein Molekül Wasser weniger als das Hydrochlorid. Die Zusammensetzung und Constitution derselben findet in der Formel



= 7,8-Dioxybenzo-2-methyl-4,4-anhydromethylpyranol ihren Ausdruck.

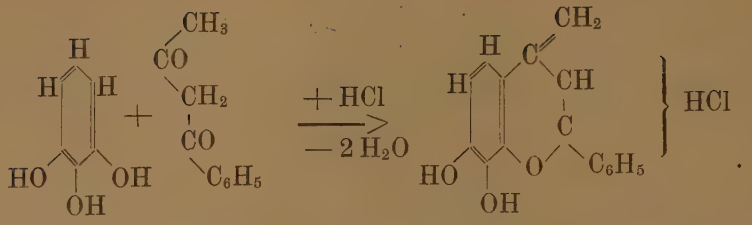
Zur Constitutionsbestimmung wird das Condensationsprodukt mit verdünnter Kalilauge der Destillation unterworfen, wobei mit den Wasserdämpfen Aceton überdestilliert, während aus dem alkalischen Rückstand das 2, 3, 4-Trioxyacetophenon isolirt werden kann, das in seinen Eigenschaften mit dem von Nencki und Sieber synthetisch aus Pyrogallol und Eisessig mittelst Chlorzink gewonnenen Gallacetophenon völlige Uebereinstimmung zeigte. Die Spaltung geht nach folgender Gleichung vor sich:



VI.

**Condensationsprodukt aus Pyrogallol und Benzoylaceton.**

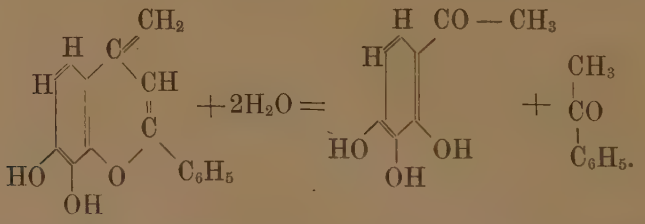
Bei der Reaktion wird dasselbe als rotbraunes Chlorwasserstoffadditionsprodukt in krystallinischem Zustande erhalten, dem die empirische Formel ($C_{16}H_{12}O_3$+HCl) zukommt. Die Bildung desselben geht vor sich durch Vereinigung je eines Moleküls der beiden Componenten unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser und Anlagerung eines Moleküls Chlorwasserstoff, so dass die Reaktion zur Bildung des 7-8-Dioxybenzo-2-phenyl-4,4-anhydromethylpyranolhydrochlorid nach folgender Gleichung verläuft:



Es liegt hier also der zweite Fall vor, dass bereits das Hydrochlorid diejenige Zusammensetzung aufweist, welche der Anhydroformel zukommt.

Die Farbstoffbase, das 7,8-Dioxybenzo-2-phenyl-4,4-anhydromethylpyranol, wird durch Acetate in violettschwarzen Flocken abgeschieden, welche nach einigem Stehen krystallinisch werden. Für dieselbe ergiebt sich die empirische Formel $C_{16}H_{12}O_3$, welche mit der des Hydrochlorids übereinstimmt nach Streichung des angelagerten Chlorwasserstoffmoleküles.

Bei der Spaltung durch Kalilauge zerfällt das Condensationsprodukt in Acetophenon und Gallacetophenon nach folgender Gleichung:



## Pikrinsäureadditionsprodukte der Oxybenzo-4-pyranole.

In derselben Weise, wie die Benzo-4-Pyranolfarbstoffe mit starken Mineralsäuren wie Chlorwasserstoff und Schwefelsäure Additionsprodukte zu bilden vermögen, verbinden sie sich auch mit Pikrinsäure zu additionellen, gut krystallisierenden Verbindungen. Die Zusammensetzung der letzteren ist wie die der Chlorwasserstoffadditionsprodukte stets in dem Verhältnis, dass auf ein Molekül Farbstoffbase ein Molekül Pikrinsäure kommt. Denselben Farbenwechsel von den Farbstoffbasen zu den Säureadditionsprodukten, welchen Chlorwasserstoff und Schwefelsäure bewirkt, bringt auch die Pikrinsäure hervor; so ist z. B. die Farbstoffbase des Resorcin-Benzoylaceton-Condensationsproduktes dunkelrot, dessen Chlorwasserstoff-

additionsprodukt hellgelb und ebenso ist die Pikrinsäureverbindung hellgelb. Bei den Chlorwasserstoffadditionsprodukten hatten die einen die Zusammensetzung, welche der Benzo-4,4-anhydromethylpyranolformel entspricht, während ein anderer Teil die Zusammensetzung aufwies, welche der Benzo-4,4-methylpyranolformel entspricht; von letzteren ist aber bereits infolge der Analysenresultate der zugehörigen Farbstoffbasen gezeigt worden, dass sie ebenfalls als Benzo-4,4-anhydromethylpyranole, verbunden mit einem Molekül Krystallwasser, anzusehen sind.

Die von den sechs Condensationsprodukten hergestellten Pikrate weisen nun durchgängig die Zusammensetzung nach der Benzo-4,4-anhydromethylpyranolformel auf, also ohne Krystallwasser, so dass nun die früher gemachte Annahme, dass alle diese Condensationsprodukte „Benzo-4,4-anhydromethylpyranole" sind, als sicher anzunehmen ist.

Die Pikrinsäureverbindungen unterscheiden sich von den Chlorwasserstoffadditionsprodukten dadurch, dass sie schwerer löslich sind. Dem entspricht, dass beim Zusatz von Pikrinsäurelösung zu selbst stark angesäuerten Lösungen der Chlorwasserstoffadditionsprodukte die Pikrate sich sofort in krystallinischem Zustande abscheiden. Zum Umkrystallisieren der Pikrate sind stets schwache Pikrinsäurelösungen als Lösungsmittel zu verwenden, da sonst eine Dissociation stattfindet; kocht man z. B. die hellgelbe Pikrinsäureverbindung des Resorcin-Benzoylaceton-Condensationsproduktes mit reinem Wasser, so nimmt jenes die Farbe der Farbstoffbase an, indem der Pikrinsäureverbindung bereits durch das heisse Wasser Pikrinsäure entzogen worden ist.

## Acetylierungsprodukte der Oxybenzo-4,4-anhydromethylpyranole.

Sowohl die Acetylierung als auch die Methylierung, welch letztere ganz analog verläuft, haben Resultate ergeben, wonach die Reaktion bei gewissen Condensationsprodukten einen eigentümlichen Verlauf genommen hat.

Versucht man die Oxybenzo-4,4-anhydromethylpyranole auf die gewöhnliche Weise mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat durch längeres Kochen zu acetylieren, so geht eine vollständige Zersetzung vor sich und man erhält als Reaktionsprodukt eine schmutzige Harzmasse. Dagegen gelang es mittels einer Mischung von Na-

triumacetat, Essigsäure und ungefähr dem doppelten der berechneten Menge Anhydrid Acetylierungsprodukte zu erhalten. Kocht man aber eine solche Lösung gegen eine Stunde, so erhält man auch in diesem Falle nur eine schmutzige Harzmasse.

Verfolgt man die Reaktion näher, so sieht man folgende Erscheinung eintreten. Sobald die braunrote Lösung auf ungefähr 100° erwärmt ist, tritt ein rascher Umschlag in eine schmutziggrüne Farbe ein. Die Reaktion ist beendet, wenn dieser Farbenumschlag vollständig eingetreten ist, und wird hierauf das Reaktionsprodukt durch Wasser ausgefällt. Die entstehenden Acetylierungsprodukte sind amorph und nicht krystallisationsfähig, ähnlich wie die Farbstoffbasen; durch wiederholtes Ausfällen werden sie in einer Ausbeute von durchschnittlich 50% in Form weisser Pulver erhalten, die einen gelblichen Stich besitzen. Auf diese Weise wurden übereinstimmende Acetylierungsprodukte erhalten von dem Resorcin-Acetylaceton-, dem Phloroglucin-Acetylaceton-, dem Phloroglucin-Benzoylaceton- und dem Pyrogallol-Acetylaceton-Condensationsprodukt; nichtaber von dem Resorcin-Benzoylaceton- und dem Pyrogallol-Benzoylaceton-Condensationsprodukt. Bei letzteren beiden geht die Reaktion in folgender Weise vor sich. Die braunrote Lösung schlägt ebenfalls bei ungefähr 100° rasch in eine schmutziggrüne Farbe um, zugleich findet aber die Ausscheidung braunroter, grünglänzender mikroskopischer Krystalltafeln statt, welche sich rasch vermehren; das weitere selbst stundenlange Erhitzen hat auf dieselben keinen Einfluss. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhält man die beiden Präparate in kleinen Tafeln, welche im gebrochenen Lichte braunrot sind und im reflektierten Licht einen prachtvoll dunkelgrünen Metallglanz zeigen; die Ausbeute beträgt gegen 80%.

Nach den Analysenergebnissen haben diese letzteren krystallisierten mit den oben beschriebenen amorphen Acetylirungsprodukten eine analoge procentische Zusammensetzung, Die beiden sich gegenüberstehenden Produkte zeigen aber sonst in ihrem Verhalten alle überhaupt denkbar möglichen Verschiedenheiten. So sind die amorphen Körper in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, ferner sind sie weiss und nicht krystallisationsfähig, während die andern in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind ausser heissem Nitrobenzol, Pyridin und Anilin, ferner grosse Krystallisationsfähigkeit und eine äusserst eigentümliche Färbung aufweisen.

Danach ist anzunehmen, dass bei dem Resorcin-Benzoylaceton- und dem Pyrogallol-Benzoylaceton-Condensationsprodukt unter obigen

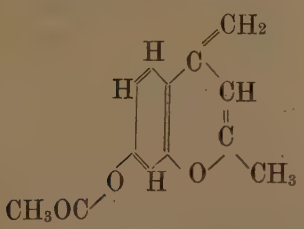
Reaktionsbedingungen eine Umlagerung vor sich gegangen ist, von der man sich aber bis jetzt nicht die geringste Vorstellung machen kann; infolge der Unlöslichkeit und der vollständigen Indifferenz selbst gegen heisse hochkoncentrierte Kalilauge ist die Untersuchung bedeutent erschwert.

Infolge dieser Ergebnisse wurden noch Versuche angestellt, um von dem Resorcin-Benzoylaceton-Condensationsprodukt ebenfalls ein amorphes, weisses Acetylierungsprodukt zu erhalten und zwar mit positivem Erfolg. Behandelt man nemlich jenes analog der Schotten-Baumann'schen Reaktion in alkalischer Lösung während längerer Zeit wiederholt mit Essigsäureanhydrid, so gelingt es ein amorphes, weisses Acetylierungsprodukt zu isolieren, das dieselben Eigenschaften und analoge procentische Zusammensetzung aufweist wie die amorphen Acetylierungsprodukte der übrigen Condensationsprodukte. Ferner hat dasselbe demnach die gleiche procentische Zusammensetzung wie das krystallisierte, grünglänzende Acetylierungsprodukt; es liegt also hier ein Isomeriefall vor, wobei es aber noch nicht möglich war, über die Art der Isomerie resp. die Umlagerung den geringsten Anhalt zu bekommen.

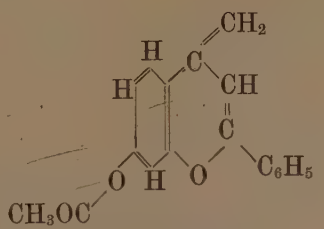
Von dem Pyrogallol-Benzoylaceton-Condensationsprodukt kann das isomere amorphe, weisse Acetylierungsprodukt nicht dargestellt werden, weil die Pyrogallolfarbstoffe durch Alkali sofort zerstört werden.

Während das amorphe Acetylierungsprodukt des Resorcin-Benzoylaceton-Condensationsproduktes in die braunroten, dunkelgrünglänzenden Krystalle übergeführt werden kann, scheint eine solche Umlagerung der übrigen amorphen Acetylierungsprodukte nicht möglich zu sein.

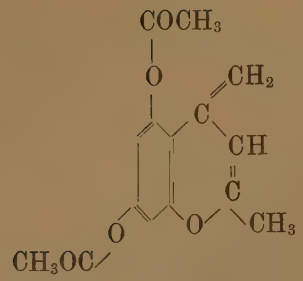
Diese amorphen, weissen Acetylierungsprodukte sind als die Normalen anzusehen und liegt denselben allen die Benzo-4,4-anhydro-methylpyranolformel zu Grunde z. B.



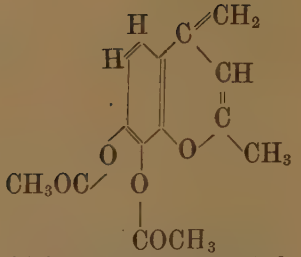

7-Acetoxybenzo-2-methyl-4,4-anhydromethylpyranol.




7-Acetoxybenzo-2-phenyl-4,4-anhydro-methylpyranol.



5,7-Diacetoxybenzo-2-methyl-4,4-anhydromethylpyranol.



7,8-Diacetoxybenzo-2-methyl-4,4-anhydromethylpyranol.

Um diese eigentümlichen Verhältnisse übersichtlicher zu gestalten, sind die Acetylierungsprodukte in folgender Tabelle zusammengestellt. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden wird, liessen sich bei den Methylierungsprodukten dieselben Verhältnisse konstatieren; infolgedessen sind die Methylierungsprodukte ebenfalls in die Tabelle eingereiht.

| | Resorcin-Acetyl-aceton-Cdpr. | Resorcin-Benzoyl-aceton-Cdpr. | Phloro-glucin-Acetyl-aceton-Cdpr. | Phloro-glucin-Benzoyl-aceton-Cdpr. | Pyrogallol-Acetylaceton-Cdpr. | Pyrogallol-Benzoylaceton-Cdpr. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Acetylierungsprodukte mittels Eisessig-Essigsäureanhydrid auf heissem Wege. | weiss amorph | braunrote dunkelgrünglänzende Tafeln | weiss amorph | weiss amorph | weiss amorph | braunrote dunkelgrünglänzende Tafeln |
| Acetylierungsprodukt mittels Essigsäureanhydrid in alkalischer Lösung auf kaltem Wege. | | weiss amorph | | | | |
| Methylierungsprodukte mittels $CH_3ONa$ und $JCH_3$ im Einschlussrohr bei 110°. | zerstört | braunrote dunkelgrünglänzende Nadeln | zerstört | zerstört | zerstört | dunkelgrünglänzende Tafeln |
| Methylierungsprodukt mittels Dimethylsulfat in alkalischer Lösung auf kaltem Wege. | | weiss amorph | | | | |

## Methylierungsprodukte der Oxybenzo-4,4-anhydromethyl-pyranole.

Das Verhalten der Oxybenzo-4,4-anhydromethylpyranole ist bei der Methylierung ganz dasselbe wie bei der Acetylierung. Die Methylierungen wurden ausgeführt mit der berechneten Menge Natriummethylat und Jodmethyl im Einschlussrohr bei 100—110°. Es zeigte sich, dass unter solchen Bedingungen alle diese Condensationsprodukte zerstört werden, bei welchen auf heissem Wege amorphe Acetylderivate entstanden waren.

Dagegen ergaben das Resorcin-Benzoylaceton- und das Pyrogallol-Benzoylaceton-Condensationsprodukt, welche auf heissem Wege die grünglänzenden Acetylierungsprodukte gegeben hatten, ebenfalls grünglänzende Methylierungsprodukte. Entsprechend der Eigenschaft des Pyrogallolfarbstoffes schon durch geringe Mengen Alkali zersetzt zu werden, war die Ausbeute eine sehr schlechte; dagegen wurde das Methylierungsprodukt des Resorcin-Benzoylaceton-Condensationsproduktes in einer allerdings Höchstausbeute von 15% erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Pyridin wird dasselbe in langen, im gebrochenen Lichte braunroten, im reflektierten prachtvoll dunkelgrünglänzenden Nadeln erhalten. Diese krystallisierten, grünglänzenden Methyläther weisen also mit den besprochenen Acetylprodukten in Beziehung auf die eigenartige Farbe und die Löslichkeit dieselben Eigenschaften auf und haben ferner eine ganz analoge procentische Zusammensetzung. Es ist also auch hier anzunehmen, dass bei der Bildung dieser krystallisierten Methyläther eine Umlagerung vor sich gegangen ist.

Dass dies thatsächlich der Fall sein muss, wurde noch bewiesen durch die Darstellung eines amorphen, weissen, in Beziehung auf procentische Zusammensetzung isomeren Methyläthers aus dem Resorcin-Benzoylaceton-Condensationsprodukt, so dass nun auch hier vollständige Analogie herrscht mit den Acetylierungsprodukten. Die Darstellung dieses isomeren, amorphen weissen Methyläthers geschah mittels Dimethylsulfat in alkalischer Lösung auf kaltem Wege.

## Verhalten des Resorcin-Benzoylaceton-Condensationsproduktes gegen Brom und Oxydationsmittel.

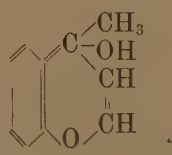
Der Versuch zur Bromierung geschah in Eisessiglösung und wurden auf ein Molekül Condensationsprodukt vier Atome Brom

verbraucht, wobei ein rotbraunes Bromierungsprodukt erhalten wurde. Dasselbe löst sich in Eisessig, Aceton, Pyridin und Alkohol in der Kälte mit braunroter Farbe; diese Lösung nimmt beim Erhitzen eine schmutziggrüne Färbung an und geht dabei eine vollständige Zersetzung vor sich. Eine Reinigung des Rohproduktes war nicht möglich.

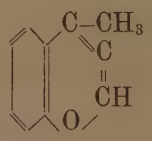
Gegen Oxydationsmittel ist das Resorcin-Benzoylaceton-Condensationsprodukt, wie auch die andern fünf beschriebenen Condensationsprodukte, äusserst unbeständig, indem eine vollständige Zersetzung eintritt; die Oxydationsversuche wurden unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt, jedoch immer ohne Erfolg. Oxydiert man z. B. eine alkalische Lösung durch Durchleiten von Luft, so schlägt die braunrote Farbe der Lösung nach mehreren Stunden in ein schmutziges Grün um; durch Säuren wird aus dieser Lösung eine amorphe schmutziggrüne Masse ausgefällt, welche zu einer weiteren Verarbeitung untauglich ist.

## Die Benzo-4,4-anhydromethylpyranolformel.

Infolge der Analysenergebnisse der Farbstoffbasen, einiger Chlorwasserstoffadditionsprodukte, der Pikrinsäureverbindungen, ferner der Acetylierungs- und Methylierungsprodukte ist dargelegt worden, dass bei der Condensation von Acetylaceton und Benzoylaceton mit Phenolen die Reaktion vor sich geht unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser. Betrachtet man die Constitution der Benzo-4,4-methylpyranole



so ist leicht zu ersehen, dass hier die Abspaltung eines Molekül Wasser nur in der Weise verlaufen kann, dass sich zwischen dem 4-Kohlenstoffatom und der benachbarten Methylgruppe eine doppelte Bindung herstellt; denn an eine Wasserabspaltung in dem Sinne der Formel

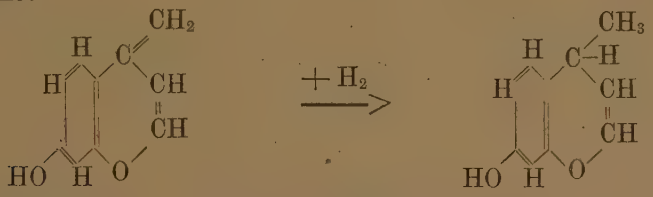


ist wohl nicht zu denken.

## Reduktion von Oxybenzo-4-pyranol zu Oxybenzo-4-pyran.

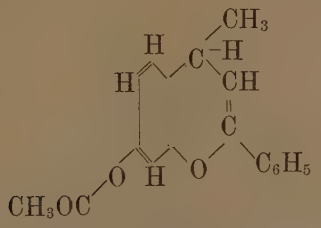
Beim Behandeln mit reduzierenden Agentien gehen die Benzo-4-pyranolfarbstoffe in die entsprechenden Leukoverbindungen, die Oxybenzo-4-pyrane über, welche sich als solche namentlich in feuchtem Zustande durch den Luftsauerstoff teilweise in die Farbstoffbase zurückoxydieren. Dieselben sind durchweg amorphe, weisse Substanzen, die mehr oder weniger infolge Rückoxydation einen Stich in die Farbe des zugehörigen Farbstoffes haben; sie zeigen nicht mehr die Fähigkeit mit Säuren additionelle Verbindungen zu geben.

Bei den Pyranolfarbstoffen, denen die Anhydroformel zu Grunde liegt, geht die Reduktion vor sich durch Anlagerung zweier Wasserstoffatome:




Eine Hydrierung des Pyrankernes findet unter den angewandten Bedingungen nicht statt; derselbe besitzt auch nicht die Fähigkeit Brom zu addieren, sondern diese Verbindungen bilden nur noch unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein Monobromsubstitutionsprodukt (dieser Versuch wurde mit einer acetylierten Verbindung ausgeführt).

Die Darstellung und die Eigenschaften dieser Leukoverbindungen wurden näher verfolgt bei der Reduktion des Resorcin-Benzoylaceton-Condensationsproduktes; wie schon oben bemerkt oxydieren sich solche Leukoverbindungen in feuchtem Zustand unter dem Einfluss des Luftsauerstoffs. Im Gegensatz hierzu sind aber die Acetylierungsprodukte sehr beständig und wird z. B. das 7-Acetoxybenzo-2-phenyl-4,4-methylpyran




als ein ganz weisser amorpher Körper erhalten.

---

# Experimenteller Teil.

## Condensationsversuche.

Zur Ausführung der Condensation wurden die verschiedensten Methoden in Anwendung gebracht. Aus der Zinkschmelze gelang es ein Condensationsprodukt zu isolieren aber sowohl in sehr schlechter Ausbeute wie auch in unreiner Form. Die sonst gute Dienste leistende koncentrierte Schwefelsäure ergab zwar ein Produkt von gutem Aussehen und annehmbarer Ausbeute. Es stellte sich aber durch die weitere Untersuchung heraus, dass die Schwefelsäure ausser der Anlagerung an das Condensationsprodukt noch in anderer Weise an der Reaktion sich beteiligt hatte, so dass ein schwefelhaltiger Körper vorlag, welcher sich für die weitere Untersuchung nicht eignete. Dadurch, dass das Condensationsprodukt Schwefelsäure angelagert hatte, wurde es lange übersehen, dass dasselbe Schwefel noch in einer zweiten Form gebunden enthielt; namentlich lag auch der Gedanke daran ganz ferne, da v. Pechmann [1]) und C. Duisberg die Condensation von Phenolen mit Acetessigester zu Oxycumarinen in quantitativer Ausbeute durch koncentrierte Schwefelsäure gelungen war.

## Allgemeine Methode zur Condensation der Phenole mit β-Diketonen.

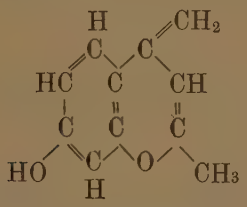
Ausgezeichnete Resultate sowohl in Beziehung auf die Ausbeute als auch auf die Reinheit des Condensationsproduktes wurden erreicht durch Anwendung trockenen Chlorwasserstoffs als condensierendes und Eisessig als Lösungsmittel, wobei allgemein folgendermassen zu verfahren ist: Die für gleiche Moleküle berechneten Mengen des Phenols und β-Diketons werden in einer entsprechenden Menge Eisessig gelöst und in diese Lösung Chlorwasserstoff unter Kühlung eingeleitet. Dass die Reaktion vor sich geht, giebt

1) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2119.

sich sofort kund durch die auftretende Färbung der Lösung. Zuweilen beginnt die Ausscheidung der krystallinischen Chlorwasserstoffadditionsprodukte schon nach wenigen Minuten, in den meisten Fällen im Verlaufe einer Stunde; nur ausnahmsweise findet die Krystallisation erst nach längerem Stehen in Eis statt. Dieselben werden dann je nach dem Lösungsverhalten mit Eisessig oder angesäuertem Alkohol und zuletzt mit Aether ausgewaschen. Zur Analyse wird einmal aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert und die Krystalle an der Luft getrocknet, weil die meisten dieser Chlorwasserstoffadditionsprodukte beim Trocknen im evacuierten Exsiccator den Chlorwasserstoff zum Teil wieder abgeben.

## I.

### Condensationsprodukt aus Resorcin und Acetylaceton, das 7-Oxybenzo-2-methyl-4,4-anhydromethylpyranol.



### Condensation.

In 5 ccm Eisessig werden 11 g Resorcin und 10 g Acetylaceton unter schwachem Erwärmen gelöst und in diese Lösung gegen 45 m trockner Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei das Condensationsgefäss durch kaltes Wasser abgekühlt wird. Dasselbe wird sodann verschlossen 12—24 Stunden in Eis gestellt; das Reaktionsgemenge ist meist schon nach 12 Stunden zu einer hellgelben Masse erstarrt. Dieselbe wird unter Kühlung mit 25 ccm absolutem Alkohol angerührt, nach dem Absitzen gesammelt und mit Aether ausgewaschen. Zum Umkrystallisieren werden 10 g desselben in 40 ccm einer Mischung von 70 ccm Alkohol, 20 ccm Wasser und 10 ccm konzentrierter Salzsäure heiss aufgelöst und nach einigem Erkalten in diese Lösung ein Krystall eingeimpft.

Dieses aus verdünntem angesäuerten Alkohol krystallisierte Chlorwasserstoffadditionsprodukt bildet citronengelbe Prismen, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten. Analyse:

I. 0,2474 g Substanz gaben 0,5252 g $CO_2$ und 0,1316 g $H_2O$.
II. 0,2190 g Substanz gaben 0,4643 g $CO_2$ und 0,1160 g $H_2O$.
III. 0,3836 g Substanz gaben 0,2409 g AgCl.

| | % C | % H | % Cl |
|---|---|---|---|
| Gefunden I: | 57.9 | 5,9 | |
| „ II: | 57.8 | 5,9 | |
| „ III: | | | 15,5 |
| Ber. für ($C_{11}H_{10}O_2$+HCl+$H_2O$): | 57.8 | 5,7 | 15,5. |

Mit koncentrierter Schwefelsäure entsteht eine farblose Lösung, welche hellblau fluoresciert. Das Hydrochlorid ist unlöslich in Aether und anderen indifferenten Lösungsmitteln. Leicht löslich mit citronengelber Farbe in angesäuertem Alkohol und Wasser. In reinem Wasser findet eine teilweise Dissoziation der Verbindung statt. Aus der salzsauren Lösung wird die Farbstoffbase in orangeroten Flocken durch Acetate ausgefällt. Wird die Lösung vorsichtig mit Alkali versetzt, so fällt die Farbstoffbase aus, welche sich aber schon in geringem Ueberschuss von Alkali mit rotbrauner Farbe wieder auflöst. Ebenso wird sie durch Ammoniak ausgeschieden, löst sich aber erst in einem grossen Ueberschuss desselben auf. Im Capillarröhrchen erhitzt färbt sich die Substanz von 160° ab dunkelgrün und wird bei 200° schwarz.

## Darstellung der Farbstoffbase aus dem Chlorwasserstoffadditionsprodukt.

Das letztere wird in schwach angesäuertem Alkohol gelöst, mit einer genügenden Menge Wasser versetzt und nach dem Erkalten filtriert. Zu dieser Lösung wird solange Natriumacetatlösung gegeben, als noch eine Fällung entsteht. Dieselbe besteht aus orangefarbenen Flocken, welche nach dem Absitzen gesammelt und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit Wasser ausgewaschen werden. Der scharf abgesaugte Niederschlag wird im evacuierten Exsiccator und hierauf im Wasserstoffstrom [1]) bei 100° getrocknet. Analyse:

1) Die Analysen verschieden ausgefällter, nach einigen Tagen staubtrockner Präparate und ferner der übrigen amorphen Farbstoffbasen ergaben stets Resultate, die um gewöhnlich 3 % niedriger waren als der berechnete Kohlenstoffgehalt. Es wurden zahlreiche Analysen der verschiedenen Farbstoffbasen ausgeführt und zwar von Präparaten, die mehr oder weniger lang im Exsiccator gewesen waren. Es zeigte sich, dass zwar mit der Dauer des Verbleibens im Exsiccator der Kohlenstoffgehalt mehr und mehr zunahm; aber selbst von

0,1286 g Substanz gaben 0,3553 g $CO_2$ und 0,0670 g $H_2O$.

| | % C. | % H. |
|---|---|---|
| Gefunden: | 75,4 | 5,8 |
| Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2$: | 75,8 | 5,7 |
| ( „ „ $C_{11}H_{12}O_3$: | 68,7 | 6,2). |

Die Farbstoffbase stellt in trockenem Zustande ein stumpforangerotes, amorphes Pulver dar. Im Capillarröhrchen erhitzt wird sie infolge Zersetzung bei 150° schwarz. Leicht löslich mit braunroter Farbe in Alkohol, Eisessig, Aceton, Pyridin; schwer löslich in Nitrobenzol, Chloroform, Essigäther, Benzol; unlöslich in Aether und Ligroin.

## Spaltung des Resorcin-Acetylaceton-Condensationsproduktes durch 10%ige Kalilauge.

In einem gegen 600 ccm haltenden Rundkolben mit kurzem Hals werden 10 g des Chlorwasserstoffadditionsproduktes in 150 ccm

---

Präparaten, die wochenlang im evacuierten Exsiccator lagen, wichen die Analysenresultate noch um 1,5—2% von der Berechnung ab. Dieselbe Beobachtung habe ich bei andern amorphen Substanzen gemacht, die im Verlauf dieser Arbeit zur Besprechung kamen. Bei den zahlreichen amorphen Substanzen, die ich analysierte, fand ich, dass es stets erforderlich ist, dieselben bei höherer Temperatur zu trocknen. Da sich die Farbstoffbasen beim Erhitzen auf 40—50° an der Luft bereits oxydieren, so geschieht das Trocknen am besten im scharf getrockneten, langsamen Wasserstoffstrom bei Temperaturen, die zwischen 40 und 110° liegen. Nach einem bekannten physikalischen Gesetz wirkt ja eine trockene Atmosphäre in Beziehung auf die Verdampfung in ähnlicher Weise wie ein Vacuum. Als Trockengefässe habe ich kleine Erlenmeyerkölbchen mit doppeltdurchbohrtem Kork u. s. w. verwendet, welche in ein Sandbad mit Thermometer gestellt werden. Dabei hat es sich stets gezeigt, dass selbst bei Präparaten, die längere Zeit im evacuierten Exsiccator lagen, noch bedeutende Mengen Wasser weggeführt werden. Dadurch ist es möglich, solche Präparate schon nach wenigen Tagen zur Analyse fertig zu stellen, d. h. sobald die betreffende Substanz in das Trockenkölbchen eingeführt werden kann. Das Trocknen ist je nach der Höhe der Temperatur in 1—5 Stunden beendigt und hat man dann nur wieder ein Kölbchen mit neuer Substanz anzufügen, so dass man ohne jede Mühe und Gefahr in kurzer Zeit mehrere Präparate zur Analyse richten kann. Vor dem Trocknen im gewöhnlichen Vacuum bei höheren Temperaturen hat es viele Vorteile, namentlich wenn z. B. Körper wie obige Farbstoffbasen und ferner deren Leukoverbindungen getrocknet werden sollen, die bei höherer Temperatur einen absolut sauerstofffreien Raum verlangen. Auf diese Weise ist es gelungen, auch von diesen amorphen Farbstoffbasen befriedigende Analysenresultate zu erhalten.

Wasser suspendiert und sodann mit einer Lösung von 25 g Kali in 100 ccm Wasser versetzt. Diese Mischung wird nach Zugeben einiger Stückchen Thon vorsichtig nach Vorlegen eines Liebig'schen Kühlers zum Kochen erhitzt. Sobald letzteres stattfindet, destilliert mit den Wasserdämpfen Aceton über; die Destillation wird unterbrochen, wenn das Ueberdestillierende kein Aceton mehr enthält, was nach gegen 20 Min. der Fall ist. Der Destillationsrückstand wird nach dem Verdünnen mit Wasser mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, um den grösseren Teil des Alkali zu neutralisieren, und in die noch alkalische Flüssigkeit eine Stunde lang $CO_2$ eingeleitet. Das durch die Ueberführung des Alkali in Carbonat freigewordene phenolartige Spaltungsprodukt wird durch viermaliges Ausäthern extrahiert. Die ätherische Lösung wird filtriert, verdampft und der Rückstand auf Eis gestellt, wobei derselbe nach halbtägigem Stehen zu einer gelblichen Masse erstarrt, welche durch Aufstreichen auf Thon getrocknet wird. Hieraus wurde nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser mit Hülfe von Tierkohle reines Resacetophenon isoliert.

**Charakterisierung des Aceton durch Ueberführung in Aceton-p-nitrophenylhydrazon**

$(CH_3)_2C{=}N.NH{-}C_6H_4(NO_2)$.

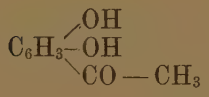
Aus dem wässrigen acetonhaltigen Destillat wird das Aceton durch mehrmalige fraktionierte Destillation unter Zusatz von Chlorcalcium gewonnen; die Menge betrug 1,2 g vom Siedepunkte 56°. Dasselbe wurde in das von E. Bamberger[1]) und H. Sternizki dargestellte und beschriebene Aceton-p-nitrophenylhydrazon übergeführt. Am schnellsten und einfachsten wird es auf folgende Weise dargestellt: Zu dem Aceton wird die theoretisch erforderliche Menge p-Nitrophenylhydrazin, welches in der gerade erforderlichen Menge Eisessig gelöst ist, gegeben, wobei nach kurzer Zeit das Gemenge zu einem Krystallbrei erstarrt, welcher abgesaugt und mit Eisessig gewaschen wird. Durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol wird das Nitrohydrazon in langen goldgelben Nadeln erhalten. Analyse:

0,1489 g Substanz gaben 40,1 ccm Stickstoff bei 16° und 732 mm.

| | |
|---|---|
| Gefunden: | 30,4% N |
| Ber. für $C_9H_{11}O_2N_3$: | 30,2 „ „ |

1) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1306.

## Resacetophenon.



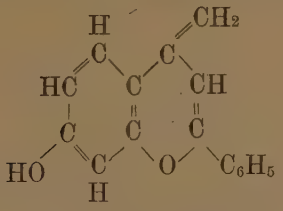
Wie aus der früher gegebenen Spaltungsgleichung erfolgt, ist dasselbe ein 2,4-Dioxyacetophenon. Dasselbe wurde in Form feiner, weisser Nadeln erhalten. Schmp. 142°—142,5°. Eine Spur in Wasser gelöst ergab die charakteristische weinrote Färbung auf Zusatz von Eisenchlorid. Dasselbe erwies sich als vollkommen übereinstimmend mit dem Resacetophenon von Nencki [1]) und Sieber. Analyse:

0,1371 g Substanz gaben 0,3177 g $CO_2$ und 0,0661 g $H_2O$.

| | % C | % H |
|---|---|---|
| Gefunden: | 63,2 | 5,4 |
| Berechnet für $C_8H_8O_3$: | 63,2 | 5,3. |

II.

## Condensationsprodukt aus Resorcin und Benzoylaceton, das 7-Oxybenzo-2-phenyl-4,4-anhydromethylpyranol.



## Condensation.

In 60 ccm Eisessig werden 11 g Resorcin und 16,2 g Benzoylaceton gelöst und in diese Lösung trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Hierbei färbt sich die Lösung sofort gelbbraun und nach ungefähr 15 Minuten beginnt eine gelbe krystallinische Ausscheidung, welche sich rasch vermehrt; während der Reaktion steht das Condensationsgefäss in kaltem Wasser. Man lässt dann nach $^3/_4$-stündigem Einleiten verschlossen noch 12 Stunden stehen und versetzt hierauf mit einer entsprechenden Menge Wasser. Der citronengelbe Niederschlag wird nach dem Absaugen sofort aus 150 bis 200 ccm 40prozentigen mit Salzsäure angesäuerten Alkohols um-

1) Journal für prakt. Chemie 23, 147.

krystallisiert. Die Krystallisation ist durch rasches Abkühlen zu bewirken, da der Körper sich aus der heissen Lösung in einer schwerer löslichen Form abscheidet. Diese Krystallisation wird nach dem Trocknen mit Aether extrahiert, um die letzten Spuren von Benzoylaceton zu entfernen, und für die Analyse nochmals umkrystallisiert.

Dieses aus verdünntem angesäuerten Alkohol krystallisierte Chlorwasserstoffadditionsprodukt bildet hellgelbe Nadeln, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten. Analyse:

I. 0,1312 g Substanz gaben 0,3184 g $CO_2$ und 0,0657 g $H_2O$.
II. 0,1450 g Substanz gaben 0,3491 g $CO_2$ und 0,0700 g $H_2O$.
III. 0,2548 g Substanz gaben 0,1256 g AgCl.

| | % C | % H | % Cl |
|---|---|---|---|
| Gefunden I: | 66,2 | 5,6 | |
| „ II: | 65,7 | 5,4 | |
| „ III: | | | 12,2 |
| Ber. für ($C_{16}H_{12}O_2 + H_2O + HCl$) | 66,1 | 5,2 | 12,2. |

Wie schon oben bemerkt, scheiden sich aus der heissen Lösung beim langsamen Erkalten bräunlichgelbe Tafeln ab: sobald aber die Flüssigkeit niedere Temperatur angenommen hat, krystallisieren gelbe Nadeln aus. Die Tafeln unterscheiden sich ferner durch ihre schwerere Löslichkeit, auf welcher Eigenschaft ihre Trennung von den Nadeln beruht; hierzu wird die ganze Krystallisation wieder erhitzt, wodurch die Nadeln in Lösung gehen, während die Tafeln abfiltriert werden können.

In koncentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit gelblicher Farbe und blaugrüner Fluorescenz. Das Hydrochlorid ist unlöslich in Aether und anderen indifferenten Lösungsmitteln. Durch reines Wasser findet teilweise Dissoziation statt. In der Hitze leicht löslich in angesäuertem Alkohol, schwerer in angesäuertem Wasser. Aus der salzsauren Lösung wird die Farbstoffbase in roten amorphen Flocken durch Acetat ausgefällt. Wird die Lösung vorsichtig mit Alkali versetzt, so fällt die Farbstoffbase aus, welche sich aber schon in geringem Ueberschuss von Alkali mit rotbrauner Farbe wieder auflöst. Ebenfalls wird sie durch wenig Ammoniak abgeschieden, löst sich aber nur in einem sehr grossen Ueberschuss von Ammoniak nach einigem Stehen wieder auf. Im Capillarröhrchen erhitzt verändert sich die gelbe Farbe des Hydrochlorids von 140° ab; bei weiterem Erhitzen färbt sich die Substanz immer dunkler und hat bei 280° schwarze Farbe angenommen.

**Darstellung der Farbstoffbase aus dem Chlorwasserstoffadditionsprodukt.**

Das letztere wird in schwach angesäuertem verdünnten Alkohol heiss gelöst, mit einer genügenden Menge Wasser versetzt und nach dem Erkalten filtriert. Diese Lösung wird solange mit Natriumacetatlösung versetzt, als noch eine Fällung entsteht. Dieselbe besteht aus roten, amorphen Flocken, welche nach dem Absitzen gesammelt und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit Wasser ausgewaschen werden; der scharf abgesaugte Niederschlag wird im Exsiccator und darauf im Wasserstoffstrom bei 90—100° getrocknet.

Analyse:

0,1192 g Substanz gaben 0,3529 g $CO_2$ und 0,0550 g $H_2O$.

| | % C | % H |
|---|---|---|
| Gefunden: | 80,7 | 5,2 |
| Ber. für $C_{16}H_{12}O_2$: | 81,3 | 5,1 |
| ( „ „ $C_{16}H_{14}O_3$: | 75,6 | 5,5). |

Die Farbstoffbase stellt ein dunkelrotes, amorphes Pulver dar. Im Capillarröhrchen erhitzt nimmt sie bei 120° schwarzgrüne Farbe an, um bei weiterem Erhitzen langsam zu verkohlen. Sehr leicht löslich mit braunroter Farbe in Alkohol, Eisessig, Aceton, Pyridin, Nitrobenzol, Chloroform; schwer löslich in Benzol, Essigäther und beinahe unlöslich in Aether und Ligroin.

**Spaltung des Resorcin-Benzoylaceton-Condensationsproduktes durch 10 %ige Kalilauge.**

Die Spaltung wird unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie es bei I beschrieben wurde. Bei der Destillation geht mit den Wasserdämpfen Acetophenon über, welches sich in der Vorlage in öligen Tropfen abscheidet. Scheiden sich keine Oeltropfen mehr aus dem Destillate ab, oder wenn letzteres nur noch schwachen Acetophenongeruch aufweist, so wird die Destillation unterbrochen und der Rückstand abgekühlt; die Destillation dauert 20—30 M. Aus der alkalischen Lösung wird auf die schon beschriebene Weise Resacetophenon isoliert.

**Charakterisierung des Acetophenon durch Ueberführung in Acetophenon-p-nitrophenylhadrazon**

$$C_6H_5—C(—CH_3)=N—NH-C_6H_4-NO_2$$

Aus dem Destillat wurde das Acetophenon durch Aether aus-

gezogen. Die erhaltene ätherische Lösung, über Chlorcalcium getrocknet, hinterliess nach dem Verdampfen des Aethers das Acetophenon. Um dieses in Acetophenon-p-nitrophenylhydrazon überzuführen, wird es in einigen Tropfen Eisessig gelöst und mit einer Lösung der theoretisch erforderlichen Menge p-Nitrophenylhydrazin in der gerade erforderlichen Menge Eisessig versetzt. Nach kurzer Zeit erstarrt das Gemenge zu einer orangeroten Krystallmasse, welche nach dem Absaugen und Auswaschen mit Eisessig aus 96prozentigem Alkohol umkrystallisiert wird.

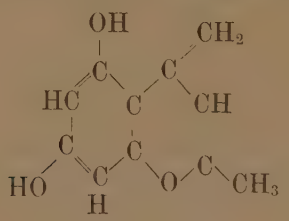
Das Acetophenon-p-nitrophenylhydrazon bildet dunkelorangerote Nadeln vom Schmp. 183,5—184°. Es ist löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Aether; schwer löslich in heissem Benzol und sehr schwer löslich in heissem Wasser. Das Präparat stimmte mit einem aus käuflichem Acetophenon dargestellten völlig überein.
Analyse:

0,1358 g Substanz gaben 20,2 ccm Stickstoff bei 18° und 736 mm.

| | |
|---|---|
| Gefunden: | 16,7% N |
| Ber. für $C_{14}H_{13}O_2N_3$: | 16,5% N. |

## III.

### Condensationsprodukt aus Phloroglucin und Acetylaceton, das 5,7-Dioxybenzo-2-methyl-4,4-anhydromethylpyranol.



### Condensation.

In 10 ccm Eisessig werden 1,6 g Phloroglucin[1]) und 1 g Acetylaceton in der Wärme gelöst. Nach erfolgter Abkühlung wird die Lösung mit trocknem Chlorwasserstoff behandelt unter Abkühlung durch kaltes Wasser; nach wenigen Minuten schon beginnt

1) Bei Verwendung des „käuflichen Phloroglucin", das einen sehr wechselnden Gehalt besitzt, wird 1 g desselben mit 6 ccm Eisessig bei ungefähr 60° 5—10 Minuten digeriert, wobei fast nur Phloroglucin in Lösung geht; das sehr schwer lösliche Diresorcin wird abfiltriert, gewogen und von der angewandten Menge Phloroglucin abgezogen.

die Ausscheidung eines citronengelben Krystallpulvers, dessen Menge rasch zunimmt. Nach 15—20 Minuten dauernder Einwirkung wird sofort abfiltriert, mit Eisessig, angesäuertem Alkohol und zuletzt mit Aether ausgewaschen.

Zur Analyse wird 1 g des Chlorwasserstoffadditionsproduktes aus 300 ccm einer Mischung von 90 ccm Alkohol und 10 ccm konzentrierter Salzsäure umkrystallisiert. Die Krystalle werden mit Aether gewaschen, an der Luft getrocknet und sofort zur Analyse verbraucht.

I. 0,1652 g Substanz gaben 0,3526 g $CO_2$ und 0,0734 g $H_2O$.
II. 0,1654 g Substanz gaben 0,3541 g $CO_2$ und 0,0751 g $H_2O$.
III. 0,1433 g Substanz gaben 0,3068 g $CO_2$ und 0,0655 g $H_2O$.
IV. 0,3264 g Substanz gaben 0,2072 g AgCl.

| | % C | % H | % Cl |
|---|---|---|---|
| Gefunden I: | 58,2 | 5,0 | |
| „ II: | 58,4 | 5,1 | |
| „ III: | 58,4 | 5,1 | |
| „ IV: | | | 15,7 |
| Ber. für ($C_{11}H_{10}O_3$ + HCl) | 58,3 | 4,9 | 15,7. |

Dieses Hydrochlorid bildet citronengelbe, etwas unregelmässige und zugespitzte, mikroskopisch kleine Blättchen, welche büschelförmig vereinigt sind; es enthält kein Krystallwasser. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine citronengelbe Lösung ohne Fluorescenz. In reinem Wasser findet eine teilweise Dissociation der Verbindung statt. Unlöslich in Aether und anderen indifferenten Lösungsmitteln. Schwer löslich in heissem 4% Chlorwasserstoff enthaltenden Alkohol, etwas leichter löslich in einem solchen verdünnteren Alkohol. Infolge der Schwerlöslichkeit in diesen Lösungsmitteln kann die Farbstoffbase durch Acetat nicht direkt abgeschieden werden. In Alkali und Ammoniak ist das Hydrochlorid mit bräunlichroter Farbe löslich; aus dieser Lösung wird die Farbstoffbase durch Essigsäure in gelblichen Flocken ausgefällt. Im Capillarröhrchen erhitzt zersetzt sich die Substanz bei 250°.

**Darstellung der Farbstoffbase aus dem Chlorwasserstoffadditionsprodukt.**

Das letztere wird zu diesem Zweck mit einer entsprechenden Menge Kaliumacetat versetzt und unter Anwendung geringer Wärme in viel Eisessig gelöst. Nach dem Filtrieren und Verdünnen mit viel Wasser wird diese Lösung mit Soda neutralisiert, wodurch die

Farbstoffbase in gelben Flocken ausgefällt wird, welche bei einigem Stehen undeutlich krystallinisch werden. Nach dem Trocknen bildet die Farbstoffbase ein hellgelbes, undeutlich krystallinisches Pulver, das ein Molekül Krystallwasser enthält. Das Ergebnis der Analysen zweier verschiedener Präparate ist folgendes:

I. 0,1616 g Substanz gaben 0,3737 g $CO_2$ und 0,0846 g $H_2O$.
II. 0,1288 g Substanz gaben 0,2989 g $CO_2$ und 0,0676 g $H_2O$.

| | % C | % H |
|---|---|---|
| Gefunden I: | 63,1 | 5,9 |
| „ II: | 63,3 | 5,9 |
| Ber. für ($C_{11}H_{10}O_3 + H_2O$): | 63,5 | 5,8. |

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde die Farbstoffbase im scharf getrockneten Wasserstoffstrom bei 100—110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die krystallwasserfreie Farbstoffbase hat eine stumpf gelbrote Farbe.

0,2984 g Substanz verloren 0,0269 g Wasser.

| | |
|---|---|
| Gefunden: | 9,0% Krystallwasser |
| Ber. für ($C_{11}H_{10}O_3 + H_2O$): | 8,7% „ |

## Spaltung des Phloroglucin-Acetylaceton-Condensationsproduktes durch 10%ige Kalilauge.

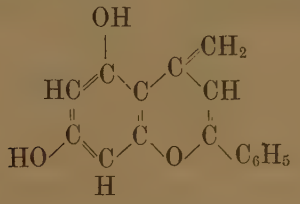
Dieselbe wurde unter den gewöhnlichen Bedingungen mit 5 g des Chlorwasserstoffadditionsproduktes ausgeführt. Bei der Destillation geht mit den Wasserdämpfen Aceton über, während aus der alkalischen Lösung durch Aether nach Sättigung mit Kohlensäure Phloroglucin ausgezogen wird.

Aus dem Destillat wurde das Aceton isoliert und der Siedepunkt 56° bestimmt.

Das isolirte Phloroglucin stimmte in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften vollkommen mit den bekannten überein. Es bildet aus Wasser krystallisiert weisse Blättchen, deren Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen bei 209° gefunden wurde.

## IV.

### Condensationsprodukt aus Phloroglucin und Benzoylaceton, das 5,7-Dioxybenzo-2-phenyl-4,4-anhydromethylpyranol.



### Condensation.

In 50—60 ccm Eisessig werden 8,1 g Phloroglucin [1]) und 8,1 g Benzoylaceton in der Wärme aufgelöst. Nach dem Erkalten der Lösung wird unter Abkühlung durch kaltes Wasser Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach ungefähr 15 Minuten beginnt die Ausscheidung eines orangeroten Krystallpulvers, welches sich dann rasch vermehrt. Nach 30—45 Minuten dauernder Einwirkung wird das Einleiten unterbrochen und das Reaktionsgemenge einige Stunden stehen gelassen. Dann wird abgesaugt, mit Eisessig, angesäuertem Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen.

Zur Analyse werden 3 g des Chlorwasserstoffadditionsproduktes aus 600 ccm einer Mischung von 50 ccm Alkohol, 40 ccm Wasser und 10 ccm koncentrierter Salzsäure umkrystallisiert. Die Krystalle werden mit angesäuertem absolutem Alkohol und mit Aether gewaschen, an der Luft getrocknet und dann sofort zur Analyse gebracht.

I. 0,1576 g Substanz gaben 0,3625 g $CO_2$ und 0,0722 g $H_2O$.
II. 0,3465 g Substanz gaben 0,1629 g AgCl.

| | % C | % H | % Cl |
|---|---|---|---|
| Gefunden I: | 62,7 | 5,1 | |
| „ II: | | | 11,6 |
| Ber. für ($C_{16}H_{12}O_3 + HCl + H_2O$): | 62,9 | 4,9 | 11,6. |

Dieses Hydrochlorid bildet orangerote, etwas derbe Nädelchen, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten. Mit koncentrierter Schwefelsäure entsteht eine hellgelbe Lösung ohne Fluorescenz. Unlöslich in Aether und anderen indifferenten Lösungsmitteln, schwer löslich in angesäuertem Alkohol. Mit Alkali und Ammoniak entsteht

1) Siehe Seite 43, Anmerkung.

eine braunrote Lösung, aus welcher die Farbstoffbase durch Essigsäure in rotbraunen Flocken ausgefällt wird. Im Capillarröhrchen erhitzt schwärzt sich die Substanz über 200° und ist bei 250° schwarz.

**Darstellung der Farbstoffbase aus dem Chlorwasserstoffadditionsprodukt.**

3 g des Letzteren werden nach Zugabe einer entsprechenden Menge Kaliumacetat in ungefähr 60—80 ccm Eisessig in Lösung gebracht. Nach dem Filtrieren wird mit ziemlich viel Wasser verdünnt, der nach kurzer Zeit entstandene rotbraune, amorphe Niederschlag nach dem Absitzen abgesaugt, ausgewaschen und im evacuierten Exsiccator getrocknet. Für die Analyse wird das Präparat im Wasserstoffstrom bei 100° getrocknet.

0,1275 g Substanz gaben 0,3535 g $CO_2$ und 0,0556 g $H_2O$.

| | | |
|---|---|---|
| Gefunden: | 75,6% C | 4,9% H |
| Ber. für $C_{16}H_{12}O_3$: | 76,2 „ | 4,7 „ |
| (Ber. für $C_{16}H_{14}O_4$: | 71,1 „ | 5,2 „). |

Die Farbstoffbase stellt ein rotbraunes, amorphes Pulver dar. Im Capillarröhrchen erhitzt schwärzt sich die Substanz über 100° und ist bei 120° ganz schwarz. Leicht löslich mit rotbrauner Farbe in Alkohol, Eisessig, Aceton, Pyridin, Nitrobenzol; löslich in Chloroform, Essigäther und Benzol; wenig löslich in Aether und unlöslich in Ligroin.

**Spaltung des Phloroglucin-Benzoylaceton-Condensationsproduktes durch 10%ige Kalilauge.**

Dieselbe wurde unter den gegebenen Bedingungen mit 5 g des Chlorwasserstoffadditionsproduktes ausgeführt. Bei der Destillation geht mit den Wasserdämpfen Acetophenon über, welches sich in der Vorlage als ölige Tropfen abscheidet. Aus der alkalischen Flüssigkeit wurden weisse Krystalle in schlechter Ausbeute isoliert, deren quantitative Zusammensetzung mit der eines Trioxyacetophenon übereinstimmt; Phloroglucin konnte nicht isoliert werden.

**Charakterisierung des Acetophenon durch Ueberführung in Acetophenonsemicarbazon.**

$$C_6H_5—C(=N—NH—CO—NH_2)—CH_3$$

Die berechnete Menge Semicarbazidchlorhydrat wird in wenig

Wasser gelöst und eine entsprechende Menge Kaliumacetat zugegeben. Diese Lösung wird mit 5 ccm Eisessig und sodann mit dem Acetophenon vermischt. Nach kurzer Zeit erstarrt diese Mischung zu einer weissen Krystallmasse. Nach mehrstündigem Stehen wird mit Wasser verdünnt und nach dem Abfiltrieren und Auswaschen aus Alkohol umkrystallisirt.

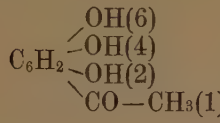
Das Acetophenonsemicarbazon bildet aus Alkohol krystallisiert glänzende weisse Blättchen vom Schmp. 192°. Es ist leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Wasser. Das Präparat stimmte völlig mit dem aus käuflichem Acetophenon dargestellten überein. Analyse:

I. 0,1290 g Substanz gaben 0,2884 g $CO_2$ und 0,0736 g $H_2O$.

II. 0,0982 g Substanz gaben 21 ccm Stickstoff bei 17° und 732 mm.

| | % C | % H | % N |
|---|---|---|---|
| Gefunden I: | 61,0 | 6,4 | |
| „ II: | | | 23,9 |
| Ber. für $C_9H_{11}ON_3$ | 61,0 | 6,2 | 23,7 |

## Phloracetophenon.



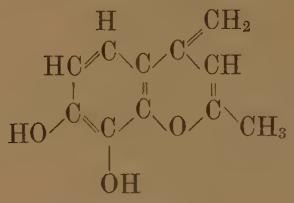

Wie aus der früher gegebenen Spaltungsgleichung erfolgt, ist das Phloracetophenon ein 2,4,6-Trioxyacetophenon. Dasselbe wird, aus Wasser krystallisiert, in Form weisser Prismen erhalten. Es unterscheidet sich vom Phloroglucin durch seine schwerere Löslichkeit in Wasser und ferner durch seine Krystallform. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen schwärzt es sich mehr und mehr von 280° ab. Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung, welche aber nach kurzer Zeit wieder verschwindet. Mit Bleiacetat entsteht ein flockiger Niederschlag. Analyse:

0,1125 g Substanz gaben 0,2334 g $CO_2$ und 0,0481 g $H_2O$.

| | % C | % H |
|---|---|---|
| Gefunden: | 56,6 | 4,8 |
| Berechnet für $C_8H_8O_4$: | 57,1 | 4,8. |

V.

## Kondensationsprodukt aus Pyrogallol und Acetylaceton, das 7,8-Dioxybenzo-2-methyl-4,4-anhydromethylpyranol.



### Condensation.

In 25 ccm Eisessig werden 12,6 g Pyrogallol und 10 g Acetylaceton gelöst und in diese Lösung trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 10 Minuten resultiert eine tiefrotbraune Flüssigkeit, aus welcher sich bei weiterer Einwirkung ein dunkelorangeroter Körper abscheidet. Nach ungefähr 45 Minuten dauernder Einwirkung lässt man das Reaktionsgemenge einige Stunden stehen, worauf abgesaugt und mit Eisessig und Aether ausgewaschen wird. Zum Umkrystallisieren dieses Rohproduktes werden 2 g desselben in 50 ccm einer Mischung von 90 ccm Alkohol und 10 ccm koncentrierter Salzsäure heiss gelöst. Die Krystalle werden mit Aether gewaschen, an der Luft getrocknet und dann sofort zur Analyse gebracht.

I. 0,1590 g Substanz gaben 0,3143 g $CO_2$ und 0,0795 g $H_2O$.

II. 0,3273 g Substanz gaben 0,1922 g AgCl.

| | %C | %H | %Cl |
|---|---|---|---|
| Gefunden I: | 53,9 | 5,6 | |
| Gefunden II: | | | 14,5 |
| Ber. für ($C_{11}H_{10}O_3 + HCl + H_2O$): | 54,0 | 5,3 | 14,5 |

Dieses Chlorwasserstoffadditionsprodukt bildet orangerote Nadeln, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten. Mit koncentrierter Schwefelsäure entsteht eine citronengelbe Lösung ohne Fluorescenz. In reinem Wasser findet eine teilweise Dissoziation der Verbindung statt. Unlöslich in Aether und anderen indifferenten Lösungsmitteln. Leicht löslich in angesäuertem Wasser und Alkohol mit orangeroter Farbe. Aus diesen Lösungen wird die Farbstoffbase in violettroten, amorphen Flocken durch Acetate abgeschieden. Mit Aetzalkali entsteht eine tiefblaue Lösung, welche aber sofort in gelbbraun umschlägt. Wird eine wässrige Lösung vorsichtig mit Ammoniak versetzt, so wird die Farbstoffbase in Flocken ausgeschieden, welche sich

in überschüssigem Ammoniak mit tiefvioletter Farbe lösen; letztere hält länger an, als bei Gegenwart von fixen Alkalien; doch geht dieselbe auch schon in kurzer Zeit in Braun über. Im Capillarröhrchen erhitzt zersetzt sich die Substanz langsam beim Erhitzen über 200°.

### Darstellung der Farbstoffbase aus dem Chlorwasserstoffadditionsprodukt.

Dasselbe wird in einer entsprechenden Menge Wasser, welches mit wenigen Tropfen Salzsäure angesäuert ist, gelöst und diese Lösung mit Natriumacetatlösung versetzt, wodurch ein violettroter, amorpher Niederschlag entsteht, der nach dem Absitzen abgesaugt und solange mit Wasser ausgewaschen wird, bis kein Chlor mehr nachzuweisen ist. Der Körper wird im Exsiccator und darauf im Wasserstoffstrom bei 100° getrocknet.

0,1135 g Substanz gaben 0,2871 g $CO_2$ und 0,0550 g $H_2O$.

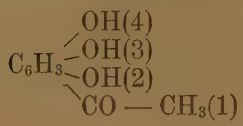
| | % C | % H |
|---|---|---|
| Gefunden: | 69,0 | 5,4 |
| Ber. für $C_{11}H_{10}O_3$: | 69,5 | 5,2 |
| ( „ „ $C_{11}H_{12}O_4$: | 63,5 | 5,8) |

Die Farbstoffbase stellt im trocknen Zustande ein violettrotes, amorphes Pulver dar. Im Capillarröhrchen erhitzt, schwärzt sich die Substanz über 150°. Leicht löslich mit violettroter Farbe in Alkohol, Aceton und Pyridin; mit braunroter Farbe in Eisessig; schwerer löslich mit violettroter Farbe in Nitrobenzol, Chloroform und Essigäther; sehr schwer löslich in Benzol und Aether; unlöslich in Ligroin. Aus der alkoholischen Lösung wird die Farbstoffbase in amorphen Flocken durch Ligroin gefällt.

### Spaltung des Pyrogallol-Acetylaceton-Condensationsproduktes durch 10%ige Kalilauge.

Dieselbe wird unter den gewöhnlichen Bedingungen mit 5 g des Chlorwasserstoffadditionsproduktes ausgeführt. Die Destillation muss vorsichtig geführt werden, da die Mischung infolge starken Schäumens leicht übersteigt. Als Spaltungsprodukte werden Aceton und Gallacetophenon erhalten; das letztere wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren in reiner Form erhalten. Das isolierte Aceton wurde durch Ueberführung in Aceton-p-nitrophenylhydrazon näher charakterisiert.

**Gallacetophenon.**



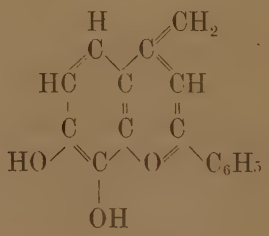
Wie aus der früher gegebenen Spaltungsgleichung erfolgt, ist dasselbe als ein 2,3,4-Trioxyacetophenon zu bezeichnen. Es wurde in Form weisser, perlmutterglänzender Blättchen erhalten, die sich in heissem Wasser leicht lösten, wenig dagegen in kaltem. Schmp. 168°. Dasselbe erwies sich als vollkommen übereinstimmend mit dem von Nencki [1]) und Sieber gewonnenen Gallacetophenon.

0,1456 g Substanz gaben 0,3046 g $CO_2$ und 0,0630 g $H_2O$.

| | % C | % H |
|---|---|---|
| Gefunden: | 57,1 | 4,8 |
| Ber. für $C_8H_8O_4$: | 57,1 | 4,7. |

VI.

**Condensationsprodukt aus Pyrogallol und Benzoylaceton, das 7,8-Dioxybenzo-2-phenyl-4,4-anhydromethylpyranol.**



**Condensation.**

In 25 ccm Eisessig werden 12,6 g Pyrogallol und 16,2 g Benzoylaceton in gelinder Wärme gelöst und in die wieder erkaltete Lösung trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach einiger Zeit hat die Lösung eine tiefrotbraune Farbe angenommen und nach 45 Minuten dauernder Einwirkung beginnt die Ausscheidung eines rotbraunen Krystallpulvers. Dieselbe vermehrt sich rasch und nach insgesamt $1^1/_2$stündigem Einleiten wird das Condensationsgefäss verschlossen 12 Stunden stehen gelassen. Die abgesaugte Krystallmasse wird mit Eisessig, angesäuertem Alkohol und zuletzt mit Aether

1) Journal f. pr. Ch. 23, 151.

ausgewaschen. Zur Analyse werden 2 g des Rohproduktes aus 200 ccm einer Mischung von 25 ccm Alkohol, 65 ccm Wasser und 10 ccm koncentrierter Salzsäure umkrystallisiert. Die Krystalle werden mit angesäuertem Alkohol und mit Aether gewaschen, an der Luft getrocknet und dann sofort zur Analyse verbraucht:

I. 0,1698 g Substanz gaben 0,4111 g $CO_2$ und 0,0705 g $H_2O$.
II. 0,1687 g Substanz gaben 0,4110 g $CO_2$ und 0,0728 g $H_2O$.
III. 0,3173 g Substanz gaben 0,1571 g AgCl.

| | % C | % H | % Cl |
|---|---|---|---|
| Gefunden I: | 66,1 | 4,6 | |
| „ II: | 66,4 | 4,8 | |
| „ III: | | | 12,3 |
| Ber. für $(C_{16}H_{12}O_3 + HCl)$: | 66,5 | 4,5 | 12,3 |

Das aus salzsäurehaltigem, verdünntem Alkohol krystallisierte Hydrochlorid bildet ein rotbraunes Krystallpulver, das aus kleinen rhombischen Tafeln besteht und kein Krystallwasser enthält. Mit koncentrierter Schwefelsäure entsteht eine hellgelbe Lösung ohne Fluorescenz. Unlöslich in Aether und anderen indifferenten Lösungsmitteln. In angesäuertem Wasser und Alkohol ist es schwer löslich. Dagegen leicht löslich mit tief braunroter Farbe in reinem Wasser, wodurch die Verbindung teilweise dissoziirt wird; bei grosser Verdünnung besitzt diese Lösung violette Farbe. Versetzt man eine Lösung des Hydrochlorids vorsichtig mit Alkali oder Ammoniak, so wird die Farbstoffbase abgeschieden, welche sich aber in einem Ueberschuss von Alkali oder Ammoniak mit blauer Farbe wieder auflöst; die letztere geht nach kurzer Zeit in Grünbraun über. Im Capillarröhrchen erhitzt verkohlt die Substanz über 200°.

**Darstellung der Farbstoffbase aus dem Chlorwasserstoffadditionsprodukt.**

Dasselbe wird in einer entsprechenden Menge Wasser gelöst und diese Lösung nach dem Filtrieren mit Natriumacetatlösung versetzt, wodurch die Farbstoffbase in violettschwarzen Flocken abgeschieden wird, welche bei längerem Stehen in mikroskopische Prismen sich krystallisieren. Nach 24 Stunden wird abgesaugt, ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet.

0,1407 g Substanz gaben 0,3922 g $CO_2$ und 0,0619 g $H_2O$.

| | % C | % H |
|---|---|---|
| Gefunden: | 76,0 | 4,9 |
| Ber. für $C_{16}H_{12}O_3$: | 76,2 | 4,7 |

Die Farbstoffbase bildet ein aus mikroskopischen Prismen bestehendes schwarzes, krystallinisches Pulver. Im Capillarröhrchen erhitzt zersetzt sie sich über 180°. Leicht löslich mit tiefvioletter Farbe in Alkohol, Aceton, Pyridin, Nitrobenzol und Chloroform, mit dunkler Bordeauxfarbe in Eisessig. Schwerer löslich mit violetter Farbe in Essigäther, Aether, Benzol; unlöslich in Ligroin.

### Spaltung des Pyrogallol-Benzoylaceton-Condensationsproduktes durch 10 %ige Kalilauge.

Dieselbe wurde unter den gewöhnlichen Bedingungen mit 5 g des Chlorwasserstoffadditionsproduktes ausgeführt. Die Destillation muss vorsichtig geführt werden, da die Mischung infolge starken Schäumens leicht übersteigt. Bei der Destillation geht mit den Wasserdämpfen Acetophenon über, während aus der alkalischen Lösung nach Sättigung durch Kohlensäure Gallacetophenon isoliert wird, das mit dem früher gewonnenen vollständig übereinstimmt.

### Charakterisierung des Acetophenon durch Ueberführung in Acetophenonphenylhydrazon.

$$C_6H_5 . C(=N-NH-C_6H_5)-CH_3$$

Dasselbe ist von Reisenegger [1]) dargestellt und beschrieben worden. Am schnellsten und einfachsten wird es auf folgende Weise dargestellt. Das Acetophenon wird mit Eisessig vermischt und dann die berechnete Menge Phenylhydrazin zugegeben. Nach kurzer Zeit erstarrt das Gemenge unter Erwärmung; nach dem Absaugen und Auswaschen mit etwas Eisessig wird aus Alkohol umkrystallisiert. Das aus obigem Acetophenon gewonnene Acetophenonphenylhydrazon bildet weisse Prismen vom Schmp. 105°; es zeigte die von Reisenegger angegebenen Eigenschaften.

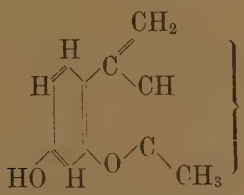
### Darstellung der Pikrinsäureadditionsprodukte der Oxybenzo-4-pyranole.

Die Zusammensetzung der Pikrinsäureverbindungen der Farbstoffbasen ist stets in dem Verhältnis, dass auf ein Molekül der letzteren ein Molekül Pikrinsäure kommt. Die allgemeine Methode

1) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 662.

zur Darstellung ist folgende: Die heissen alkoholischen Lösungen der Chlorwasserstoffadditionsprodukte werden mit dem anderthalbfachen der berechneten Menge Pikrinsäure in heisser alkoholischer Lösung versetzt und nach dem Filtrieren zur Krystallisation gestellt. In dieser Weise ist stets zu verfahren, wenn die Pikrinsäureverbindungen infolge der Schwerlöslichkeit nicht mehr umkrystallisiert werden können. Lassen sich dieselben umkrystallisieren, so werden sie direkt abgeschieden und aus Alkohol, der 1% Pikrinsäure enthält, umkrystallisiert. Die Krystallisationen werden mit Alkohol und Aether, in welchen beiden etwas Pikrinsäure gelöst ist, gewaschen.

**I. Pikrinsäureverbindung des Resorcin-Acetylaceton-Condensationsproduktes.**




$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

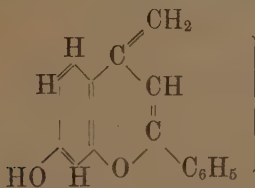
1 g des Hydrochlorids wird in 75 ccm einer Mischung von 50 ccm 30procentiger Essigsäure und 50 ccm Alkohol gelöst, die heisse Lösung mit 20 ccm heisser Pikrinsäurelösung (1 = 15) versetzt und nach dem Filtrieren zur Krystallisation gestellt.

Diese Pikrinsäureverbindung bildet grünlichgelbe rhombische Tafeln, welche federartig vereinigt sind.

0,1363 g Substanz gaben 0,2541 g $CO_2$ und 0,0414 g $H_2O$.

| | % C | % H |
|---|---|---|
| Gefunden: | 50,8 | 3,4 |
| Ber. für $C_{17}H_{13}O_9N_3$: | 50,6 | 3,2 |

**II. Pikrinsäureverbindung des Resorcin-Benzoylaceton-Condensationsproduktes.**




$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

0,5 g des Hydrochlorids werden in 150 ccm einer Mischung von

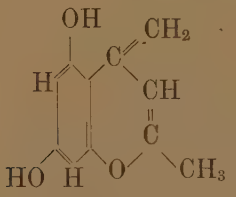
50 ccm Essigsäure und 50 ccm Alkohol gelöst, die heisse Lösung mit 10 ccm heisser Pikrinsäurelösung (1 = 15) versetzt und nach dem Filtrieren zur Krystallisation gestellt. Nach nicht zu langem Stehen erhält man sehr feine, gelbe Nadeln, welche zu Büscheln vereinigt sind; bei weiterem Erkalten, von ungefähr 40° ab, bilden sich noch gelbbraune Säulen, welche allein entstehen, wenn obige Nadeln in grösserer Menge umkrystallisiert werden.

Diese Pikrinsäureverbindung ist durch ihre besondere Schwerlöslichkeit in heissem Alkohol ausgezeichnet.

0,1220 g Substanz gaben 0,2543 g $CO_2$ und 0,0385 g $H_2O$.

| | % C | % H |
|---|---|---|
| Gefunden: | 56,9 | 3,5 |
| Ber. für $C_{22}H_{15}O_9N_3$: | 56,8 | 3,2 |

**III. Pikrinsäureverbindung des Phloroglucin-Acetylaceton-Condensationsproduktes.**



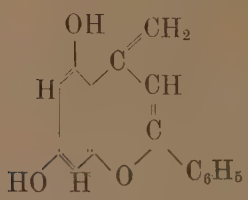
$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

0,5 g des Hydrochlorids werden heiss in 25 ccm 50procentigen Alkohols gelöst und zu dieser Lösung 10 ccm einer heissen Pikrinsäurelösung (1 = 15) gegossen. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird aus Alkohol, der $^1/_2$% Pikrinsäure enthält, umkrystallisiert. Diese Pikrinsäureverbindung krystallisiert in gelben Prismen.

0,1845 g Substanz gaben 0,3308 g $CO_2$ und 0,0547 g $H_2O$.

| | % C | % H |
|---|---|---|
| Gefunden: | 48,9 | 3,3 |
| Ber. für $C_{17}H_{13}O_{10}N_3$: | 48,7 | 3,1 |

**IV. Pikrinsäureverbindung des Phloroglucin-Benzoylaceton-Condensationsproduktes.**



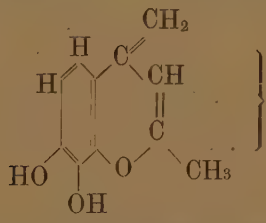
$C_6H_2(OH)(NO_2)$.

0,5 g des Hydrochlorids werden heiss in 25 ccm 50procentigen Alkohols gelöst und zu dieser Lösung 10 ccm einer heissen Pikrinsäurelösung (1 = 15) gefügt. Die ausgeschiedene Krystallmasse, bestehend aus hexagonalen Prismen und Nadeln, wird aus pikrinsäurehaltigem, 60procentigem Alkohol umkrystallisiert und in ziemlich einheitlichen glänzenden orangeroten Nadeln erhalten.

0,1356 g Substanz gaben 0,2713 g $CO_2$ und 0,0416 g $H_2O$.

| | % C | % H |
|---|---|---|
| Gefunden: | 54,6 | 3,4 |
| Ber. für $C_{22}H_{15}O_{10}N_3$: | 54,9 | 3,1 |

**V. Pikrinsäureverbindung des Pyrogallol-Acetylaceton-Condensationsproduktes.**



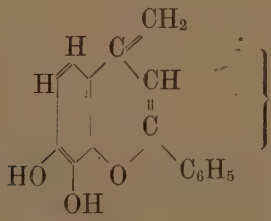

$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

1 g des Hydrochlorids wird in einer Mischung von 10 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser gelöst und diese Lösung mit 20 ccm Pikrinsäurelösung (1 = 15) unter Umschwenken versetzt. Das ausgeschiedene Krystallpulver wird aus 60procentigem Alkohol, der $^1/_2$% Pikrinsäure enthält, umkrystallisiert. Man erhält diese Pikrinsäureverbindung als orangerotes Krystallpulver, das aus zu Büscheln vereinigten Nadeln besteht.

0,1467 g Substanz gaben 0,2628 g $CO_2$ und 0,0438 g $H_2O$.

| | % C | % H |
|---|---|---|
| Gefunden: | 48,9 | 3,3 |
| Ber. für $C_{17}H_{13}O_{10}N_3$: | 48,7 | 3,1 |

**VI. Pikrinsäureverbindung des Pyrogallol-Benzoylaceton-Condensationsproduktes.**




$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

1 g des Hydrochlorids wird in 250 ccm 60procentigen Alkohols gelöst, diese Lösung mit 20 ccm heisser Pikrinsäurelösung (1 = 15) versetzt und nach dem Filtrieren zur Krystallisation gestellt.

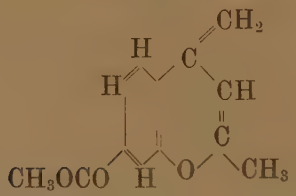
Diese Pikrinsäureverbindung bildet dunkelviolette hexagonale Tafeln.

0,1338 g Substanz gaben 0,2684 g $CO_2$ und 0,0382 g $H_2O$.

| | % C | % H |
|---|---|---|
| Gefunden: | 54,7 | 3,2 |
| Ber. für $C_{22}H_{15}O_{10}N_3$: | 54,9 | 3,1 |

## Acetylierung der Oxybenzo-4,4-anhydromethylpyranole.

### I. Acetylderivat des Resorcin-Acetylaceton-Condensationsproduktes, das 7-Acetoxybenzo-2-methyl-4,4-anhydromethylpyranol.



1 g des Hydrochlorids wird mit einer Mischung von 1,5 g entwässertem Natriumacetat, 2 g Essigsäureanhydrid und 5 g Essigsäure mit der Stichflamme erhitzt. Sobald die Lösung nahe beim Kochen ist, schlägt ihre braunrote Farbe rasch in ein Schmutziggrün um: ist der Farbenumschlag vollständig, so wird die Flamme weggenommen und die Reaktionsflüssigkeit nach einigem Erkalten in Wasser gegossen, wobei ein grünlichweisser flockiger Niederschlag entsteht. Nach dem Trocknen auf Thonteller wird derselbe wiederholt in Acetonalkohohl gelöst und durch Wasser ausgefällt. Nach dem Trocknen im evacuierten Exsiccator wurde das Präparat zur Analyse bei 60° getrocknet. Die Ausbeute an gereinigtem Produkt beträgt gegen 50 Procent.

0,1256 g Substanz gaben 0,3317 g $CO_2$ und 0,0654 g $H_2O$.

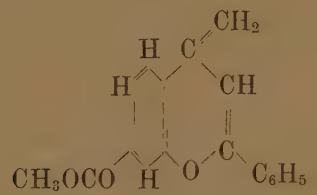
| | % C | % H |
|---|---|---|
| Gefunden: | 72,0 | 5,8 |
| Ber. für $C_{13}H_{12}O_3$: | 72,2 | 5,5 |

Das derart gereinigte Präparat bildet ein weisses, etwas gelbstichiges, amorphes Pulver, das sich nicht krystallisieren lässt. Es

ist ausgezeichnet durch seine leichte Löslichkeit in kaltem Aceton, Chloroform, Aether, Essigäther und Eisessig; ferner löst es sich leicht in Benzol, Nitrobenzol und heissem Alkohol. In kaltem Alkohol ist es weniger leicht löslich und kann aus der koncentrierten Acetonlösung durch Alkohol ausgefällt werden. In Ligroin ist es unlöslich. Mit koncentrierter Schwefelsäure entsteht eine gelbe Lösung, welche nur geringe Fluorescenz aufweist. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen sintert es bei 150 - 155° zu einer harzigen Masse zusammen.

## II. Acetylierungsprodukte des Resorcin-Benzoylaceton-Condensationsproduktes.

a) Das 7-Acetoxybenzo-2-phenyl-4,4-anhydromethylpyranol.




Dasselbe kann nur auf kaltem Wege gewonnen werden nach Art der Schotten-Baumann'schen Reaktion. Das Hydrochlorid wird in überschüssiger Lauge gelöst und mit Essigsäureanhydrid tüchtig durchgeschüttelt; es ist darauf zu achten, dass die Reaktion bei lauer Temperatur verläuft und ferner, dass stets überschüssiges Alkali vorhanden ist. Nach längerem Schütteln wird wieder von Neuem öfters Lauge und Essigsäureanhydrid zugegeben und tüchtig durchgeschüttelt. Hat man dies nun 6—10mal wiederholt, so hat die Flüssigkeit eine viel hellere Farbe angenommen und das Acetylierungsprodukt sich in Flocken abgeschieden. Dieselben lassen sich aber nicht abfiltrieren, ohne dass durch die Einwirkung des Alkali das Reaktionsprodukt zersetzt wird. Infolgedessen wird zur Neutralisierung des Alkali ein Ueberschuss von Essigsäureanhydrid zugesetzt, wodurch allerdings zugleich grössere Mengen unveränderten Farbstoffs abgeschieden werden. Das Rohprodukt lässt sich nun leicht abfiltrieren und bildet eine durch die Farbstoffbase stark verunreinigte amorphe Masse. Nach dem Trocknen wird diese Masse in Aceton gelöst und nach dem Filtrieren mit viel Alkohol versetzt, wodurch das Acetylderivat in weissen Flocken abgeschieden wird,

während die Farbstoffbase vollständig in Lösung bleibt. Auf diese Weise gelang es durch wiederholtes Ausfällen ein beinahe weisses Präparat in einer Ausbeute von 30% zu erhalten, das zur Analyse im Wasserstoffstrom bei 60° getrocknet wurde.

0,1210 g Substanz gaben 0,3429 g $CO_2$ und 0,0564 g $H_2O$.

| | % C | % H |
|---|---|---|
| Gefunden: | 77,3 | 5,0 |
| Ber. für $C_{18}H_{14}O_3$: | 77,7 | 5,2 |

Das derart gereinigte Präparat bildet ein weisses, amorphes Pulver mit einem geringen Stich ins Rötliche; es kann nicht krystallisiert werden und sintert bei 155—160° zu einer braunen Harzmasse zusammen. Es zeigt dieselben Eigenschaften wie das Acetylderivat des Resorcin-Acetylaceton-Condensationsproduktes; unterscheidet sich von diesem aber, dass es durch Kochen mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid in ein in Beziehung auf die procentische Zusammensetzung isomeres Acetylprodukt übergeführt werden kann, das in guter Ausbeute nach der unter b) gegebenen Methode gewonnen wird.

b) Das isomere Acetylierungsprodukt $C_{18}H_{14}O_3$.

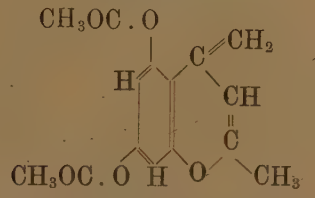
2 g des Hydrochlorids werden mit einer Mischung von 2 g entwässertem Natriumacetat, 3 g Essigsäureanhydrid und 10 g Essigsäure mit der Stichflamme zum Kochen erhitzt. Bereits vor dem Kochen schlägt die rotbraune Farbe der Lösung in ein schmutziges Grün um und zugleich setzt sich ein rotbraunes, glänzendes, krystallinisches Pulver ab, das sich in kurzer Zeit rasch vermehrt: das Kochen wird eine halbe Stunde fortgesetzt. Das abgeschiedene Krystallpulver wird abfiltriert und mit Wasser zur Entfernung des Chlornatrium, Eisessig und Aether ausgewaschen; die Ausbeute beträgt gegen 80%. Dieses Acetylierungsprodukt zeichnet sich aus durch seine Unlöslichkeit in den meisten organischen Solventien; so ist es ganz unlöslich in Alkohol, Holzgeist, Aether, Essigäther, Aceton, Benzol, Eisessig, Chloroform und Ligroin. Dagegen löst es sich mit tiefrotbrauner Farbe in heissem Nitrobenzol, Pyridin und Anilin und scheidet sich beim Erkalten grösstenteils wieder ab. Zur Krystallisation werden 5 g Rohprodukt in ungefähr 80 g Nitrobenzol heiss gelöst; beim Erkalten scheidet es sich in rhombischen Tafeln von meist unregelmässiger Ausbildung ab. Im gebrochenen Lichte besitzt es braunrote Farbe, im reflektierten Lichte einen prachtvollen dunkelgrünen Metallglanz. Beim Kochen mit Aetzlaugen wird dieses Produkt nicht angegriffen. In koncentrierter Schwefelsäure löst

es sich mit gelbgrüner Fluorescenz und sintert beim Erhitzen im Capillarröhrchen über 300° zu einer braunschwarzen Masse zusammen.

0,1434 g Substanz gaben 0,4081 g $CO_2$ und 0,0608 g $H_2O$.

| | % C | % H |
|---|---|---|
| Gefunden: | 77,6 | 4,8 |
| Berechnet für $C_{18}H_{14}O_3$: | 77,7 | 5,0 |

**III. Acetylderivat des Phloroglucin-Acetylaceton-Condensationsproduktes, das 5,7-Diacetoxybenzo-2-methyl-4,4-anhydromethylpyranol.**

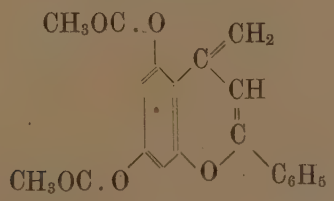


1 g des Hydrochlorids wird mit einer Mischung von 1,8 g entwässertem Natriumacetat, 2,5 g Essigsäureanhydrid und 5 g Essigsäure bis nahe zum Kochen erhitzt und in der unter I. beschriebenen Weise weiter behandelt. Das reine Acetylderivat wird in einer Ausbeute von 50% als gelblichweisses, amorphes Pulver erhalten; in seinen Eigenschaften stimmt es völlig mit den bereits beschriebenen amorphen Acetylderivaten überein. In koncentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und sintert beim Erhitzen im Capillarröhrchen zwischen 145 und 155° zu einer rotbraunen harzigen Masse zusammen.

0,1301 g Substanz gaben 0,3138 g $CO_2$ und 0,0621 g $H_2O$.

| | % C | % H |
|---|---|---|
| Gefunden: | 65,8 | 5,3 |
| Ber. für $C_{15}H_{14}O_5$: | 65,7 | 5,1 |

**IV. Acetylderivat des Phloroglucin-Benzoylaceton-Condensationsproduktes, das 5,7-Diacetoxybenzo-2-phenyl-4,4-anhydromethylpyranol.**

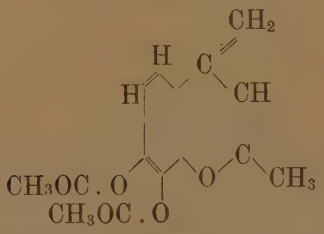


1 g des Hydrochlorids werden mit 1,5 g Natriumacetat, 2,2 g Essigsäureanhydrid und 7 g Eisessig in der oben beschriebenen Weise behandelt. Der Reaktionsverlauf ist bei diesem Präparat ein sehr schlechter; trotz verschiedener Versuche wurde stets nur ein schmutzigbrauner Niederschlag erhalten, der einer vollständigen Reinigung nicht mehr fähig ist. Nach öfters wiederholtem Ausfällen wurde es als ein bräunlichweisses Pulver erhalten, dessen Analyse infolgedessen eine grössere Abweichung zeigt.

0,1234 g Substanz gaben 0,3152 g $CO_2$ und 0,0555 g $H_2O$.

| | % C | % H |
|---|---|---|
| Gefunden: | 69,7 | 5,0 |
| Berechnet für $C_{20}H_{16}O_5$: | 71,4 | 4,8 |

**V. Acetylderivat des Pyrogallol-Acetylaceton-Condensationsproduktes, das 7,8-Diacetoxybenzo-2-methyl-4,4-anhydromethylpyranol.**



1 g des Hydrochlorids wird mit 1,8 g Natriumacetat, 2,5 g Essigsäureanhydrid und 8 g Eisessig in der gewöhnlichen Weise behandelt. Durch wiederholtes Ausfällen wird das Acetylderivat in Form eines gelblichweissen amorphen Pulvers erhalten, das dieselben Eigenschaften wie die oben beschriebenen amorphen Acetylderivate aufweist. Im Capillarröhrchen erhitzt sintert die Substanz zwischen 155—160° zu einer gelben Harzmasse zusammen.

0,1240 g Substanz gaben 0,2963 g $CO_2$ und 0,0576 g $H_2O$.

| | % C | % H |
|---|---|---|
| Gefunden: | 65,2 | 5,2 |
| Berechnet für $C_{15}H_{14}O_5$: | 65,7 | 5,1 |

**VI. Acetylierungsprodukte des Pyrogallol-Benzoylaceton-Condensationsproduktes.**

a) Das 7,8-Diacetoxybenzo-2-phenyl-4,4-anhydromethylpyranol.

Dasselbe müsste auf kaltem Wege nach der unter II a) gegebenen Methode dargestellt werden, was aber nicht auszuführen ist,

da dieser Pyrogallolfarbstoff durch Lauge sofort zerstört wird.

b) Das isomere Acetylierungsprodukt $C_{20}H_{16}O_5$.

1 g des Hydrochlorids wird mit 1,5 g Natriumacetat, 2,2 g Essigsäureanhydrid und 5 g Essigsäure zum Kochen erhitzt. Die Reaktion geht in derselben Weise vor sich, wie es unter II b) beschrieben worden ist; dieses Acetylierungsprodukt besitzt die gleichen Eigenschaften, wie sie daselbst angegeben sind. In koncentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe.

Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol wird es in rechteckigen Tafeln von braunroter Farbe und dunkelgrünem Metallglanz erhalten.

I. 0,1495 g Substanz gaben 0,3911 g $CO_2$ und 0,0622 g $H_2O$.
II. 0,1299 g Substanz gaben 0,3396 g $CO_2$ und 0,0548 $H_2O$.

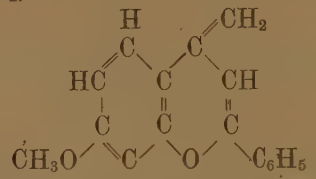
| | % C | % H |
|---|---|---|
| Gefunden I: | 71,4 | 4,7 |
| „ II: | 71,3 | 4,7 |
| Berechnet für $C_{20}H_{16}O_5$: | 71,4 | 4,8 |

**Methylierung der Oxybenzo-4,4-anhydromethylpyranole.**

Die Methylierung wurde bei allen sechs Condensationsprodukten mittels der berechneten Menge Natriummethylat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung bei 100—110° durchgeführt. Fassbare Methylierungsprodukte konnten nur von dem Resorcin-Benzoylaceton- und dem Pyrogallol-Benzoylaceton-Condensationsprodukt erhalten werden, also nur von denen, welche bei der heissen Acetylierung krystallisierende grünglänzende Produkte gegeben hatten. Wie schon im theoretischen Teil näher ausgeführt wurde, weisen jene Methylierungsprodukte mit diesen Acetylierungsprodukten vollständige Analogie auf. Von den übrigen Condensationsprodukten wurden bei dieser Art der Methylierung amorphe schmutzige, alkalilösliche Massen erhalten, welche einer weiteren Reinigung unfähig waren. Um festzustellen, dass die Vorgänge bei der Methylierung ganz dieselben sind wie bei der Acetylierung, wurde von dem Resorcin-Benzoylaceton-Condensationsprodukt durch Methylierung mittels Dimethylsulfat nach Art der Schotten-Baumann'schen Reaktion ein dem krystallisierten, grünglänzenden Methylierungsprodukt in Beziehung auf procentische Zusammensetzung isomerer, amorpher, weisser Methyläther dargestellt.

**Methylierungsprodukte des Resorcin-Benzoylaceton-Condensationsproduktes.**

a) Das 7-Methoxybenzo-2-phenyl-4,4-anhydromethylpyranol.



Dasselbe kann nur auf kaltem Wege mittels Dimethylsulfat in alkalischer Lösung dargestellt werden. Das Hydrochlorid wird in Wasser durch Natronlauge gelöst und die stark alkalisch reagierende Lösung des öfteren mit Dimethylsulfat unter kräftigem Schütteln versetzt, wobei darauf zu achten ist, dass die Lösung stets alkalisch reagiert. Mit dem Zusatz von Dimethylsulfat ist so lange fortzufahren, bis die Reaktionsflüssigkeit eine möglichst hellrote Farbe angenommen hat; eine vollständige Methylierung des Farbstoffs, d. h. bis zur Entfärbung, war nicht möglich. Der amorphe Niederschlag lässt sich bei grösseren Mengen aus der alkalischen Lösung kaum abfiltrieren; deswegen wird die Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert, wodurch allerdings auch grössere Mengen unveränderten Farbstoffs abgeschieden werden. Das Rohprodukt ist eine durch Farbstoff stark verunreinigte Masse, dessen Reinigung jedoch in derselben einfachen Weise gelingt, wie sie bei dem entsprechenden Acetylierungsprodukt ausgeführt wurde. Zu dem Zweck wird eine konzentrierte Lösung des Rohprodukts in Aceton mit viel Alkohol versetzt, wodurch der Methyläther in weissen Flocken ausgefällt wird. Ebenso wie in dieser Beziehung zeigt der amorphe Methyläther in seinen Löslichkeitsverhältnissen mit dem entsprechenden Acetylderivat grosse Uebereinstimmung. In koncentrierter Schwefelsäure löst sich derselbe mit gelber Farbe und geringer Fluorescenz und sintert beim Erhitzen im Capillarröhrchen bei 120—125° zu einer braunen Harzmasse zusammen. Für die Analyse wird das Präparat bei 60° im Wasserstoffstrome getrocknet.

0,1293 g Substanz gaben 0,3842 g $CO_2$ und 0,0652 g $H_2O$.

| | % C | % H |
|---|---|---|
| Gefunden: | 81,1 | 5,6 |
| Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2$: | 81,6 | 5,6 |

b) Das isomere Methylierungsprodukt $C_{17}H_{14}O_2$.

Von mehreren angestellten Versuchen gaben folgende Verhält-

nisse die Höchstausbeute von 15%.

2 g des Hydrochlorids (1 Mol.) werden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und nach dem Vermischen mit 3,1 g einer 10procentigen methylalkoholischen Natriumlösung (1 Atom Na) und 1 g Jodmethyl (1 Mol.) im Einschlussrohr 6 Stunden auf 100—110° erhitzt; danach lässt man die Röhre im Ofen noch 12 Stunden liegen, in welcher Zeit das Methylierungsprodukt in langen Nadeln auskrystallisiert, welche sich von der tiefbraunen Flüssigkeit leicht trennen lassen. Zum Umkrystallisieren wird daselbe in heissem Pyridin gelöst und nach dem Filtrieren mit der gleichen Menge heissen Methylalkohols versetzt; beim Erkalten krystallisiert das Methylierungsprodukt in langen Nadeln aus, welche mit Methylalkohol und Aether gewaschen werden. Diese Nadeln besitzen im gebrochenen Lichte braunrote Farbe und zeigen im reflektierten Lichte einen prachtvollen dunkelgrünen Metallglanz. In koncentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelbgrüner Fluorescenz und sintert beim Erhitzen im Capillarröhrchen bei 261—263° zu einer braunschwarzen Masse zusammen. Sein Verhältnis zu Lösungsmitteln ist ein ganz ähnliches wie das des entsprechenden Acetylierungsproduktes; so ist es z. B. in heissem Pyridin, Anilin und Nitrobenzol ziemlich löslich und krystallisiert beim Erkalten grösstenteils wieder aus.

0,1210 g Substanz gaben 0,3618 g $CO_2$ und 0,0574 g $H_2O$.

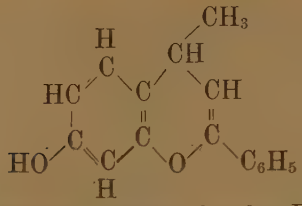
| | % C | % H |
|---|---|---|
| Gefunden: | 81,6 | 5,3 |
| Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2$: | 81,6 | 5,6 |

Trotz verschiedener Abänderung der Versuche war es nicht möglich das Methylierungsprodukt des Pyrogallol-Benzoylaceton-Condensationsproduktes in einer zur Analyse ausreichenden Menge zu erhalten. Dieser Pyrogallolfarbstoff ist eben selbst gegen geringe Mengen von Alkali zu unbeständig. Die isolierten Krystalle zeigten aber in allen Eigenschaften mit dem unter b) beschriebenen Methylierungsprodukt grosse Aehnlichkeit, namentlich also auch in Bezug auf die Krystallisationsfähigkeit und den dunkelgrünen Metallglanz.

### Reduktion von Oxybenzo-4-pyranol zu Oxybenzo-4-pyran.

Durch Reduktion mittels Zinkstaub und Säure wurden von allen sechs Farbstoffen die zugehörigen Leukoverbindungen erhalten. Die Darstellung und die Eigenschaften dieser Leukoverbindungen wurden näher verfolgt bei der Reduktion des Resorcin-Benzoylaceton-Condensationsproduktes, des 7-Oxybenzo-2-phenyl-4,4-anhydromethylpyranol.

### 7-Oxybenzo-2-phenyl-4,4-methylpyran.



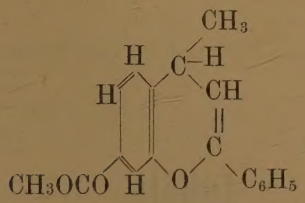
Zur Darstellung desselben werden 3 g des Resorcin-Benzoylaceton-Condensationsproduktes in 30 ccm einer Mischung von 70 ccm Alkohol, 27 ccm Wasser und 3 ccm koncentrierter Salzsäure gelöst und unter Erwärmen mit der Stichflamme wiederholt mit kleinen Mengen Zinkstaub versetzt; von Zeit zu Zeit werden noch wenige Tropfen einer Mischung von 50 ccm Alkohol und 50 ccm koncentrierter Salzsäure zugefügt. Bei der Reduktion entfärbt sich die Lösung mehr und mehr und man fährt damit fort, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelblich gefärbt ist, worauf die Reaktionsflüssigkeit durch einen Heisswassertrichter filtriert wird. Das Filtrat wird nach dem Abkühlen in dünnem Strahle unter fleissigem Umrühren in Wasser eingetragen, welches mit schwefliger Säure versetzt ist, wodurch ein gelblichweisser Niederschlag ausgefällt wird. Das Rohprodukt wird auf Thonteller getrocknet und darnach öfters aus acetonalkoholischer Lösung durch schwefeldioxydhaltiges Wasser ausgefällt. Beim Absaugen ist darauf zu achten, dass das Produkt stets nach schwefliger Säure riecht. Vom Trichter wird das Präparat rasch auf Thonteller gebracht und im evacuierten Exsiccator getrocknet; die Ausbeute beträgt 70 Procent. Für die Analyse wird es im Wasserstoffstrom bei 60° getrocknet.

0,1095 g Substanz gaben 0,3218 g $CO_2$ und 0.0603 g $H_2O$.

| | % C | % H |
|---|---|---|
| Gefunden: | 80,2 | 6,2 |
| Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2$ | 80,7 | 5,9 |

In feuchtem Zustand oxydiert sich das Präparat leicht, im trocknen dagegen ist es haltbarer und bildet ein gelblichweisses Pulver, das nicht krystallisationsfähig ist. Im Gegensatz hiezu ist das Acetylderivat sehr beständig. Das Oxybenzo-4,4-methylpyran ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Essigäther, ferner Benzol, Aether und Pyridin; in Ligroin ist es unlöslich. In verdünnter Aetzlauge löst sich das Präparat farblos und sintert beim Erhitzen im Capillarröhrchen bei 155—160° zu einer roten Harzmasse zusammen.

## 7-Acetoxybenzo-2-phenyl-4,4-methylpyran.



Zur Acetylierung wird 1 g 7-Oxybenzo-2-phenyl-4,4-methylpyran mit 1 g entwässertem Natriumacetat, 5 g Essigsäureanhydrid und einem Körnchen Zinkchlorid zum Kochen erhitzt unter zeitweiligem Zusatz kleiner Mengen Zinkstaub; schon während des Erhitzens scheidet sich ein amorphes, weisses Acetylierungsprodukt ab. Nach zweistündigem Kochen wird mit soviel Essigsäure versetzt, dass vollständige Lösung eintritt, und nach nochmaligem Zusatz von Zinkstaub weitere 10 Minuten erhitzt. Nach dem Erkalten und Filtrieren wird die Lösung unter Umrühren in Wasser eingegossen, wodurch das Acetylierungsprodukt als amorpher, weisser Niederschlag ausgefällt wird. Nach dem Trocknen auf Thonteller wird in Acetonalkohol gelöst und wieder mit Wasser ausgefällt. Die Ausbeute beträgt 80—90 Procent. Nach dem Trocknen im Exsiccator wurde das Präparat zur Analyse 4 Stunden im Wasserstoffstrom bei 60 bis 70° getrocknet.

0,1290 g Substanz gaben 0,3658 g $CO_2$ und 0,0694 g $H_2O$.

| | % C | % H |
|---|---|---|
| Gefunden: | 77,3 | 6,0 |
| Berechnet für $C_{18}H_{16}O_3$: | 77,1 | 5,7 |

Das 7-Acetoxybenzo-2-phenyl-4,4-methylpyran ist ein ganz weisses, amorphes Pulver, das nicht krystallisationsfähig ist und sich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löst. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine grüngelbe fluorescierende Lösung. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen sintert die Substanz bei 115 bis 120° zu einer gelblichen Harzmasse zusammen.

# Inhalt.


Seite

**Einleitung** . . . . . 7
Zur Nomenclatur . . . . . 9

**Theoretischer Teil** . . . . . 12
Condensation der Phenole mit 1,3-Diketonen . . . . . 12
Spaltung der Condensationsprodukte durch Alkalien . . . 15
I. Condensationsprodukt aus Resorcin und Acetylaceton . . 16
II. Condensationsprodukt aus Resorcin und Benzoylaceton . . 19
III. Condensationsprodukt aus Phloroglucin und Acetylaceton . 21
IV. Condensationsprodukt aus Phloroglucin und Benzoylaceton . 22
V. Condensationsprodukt aus Pyrogallol und Acetylaceton . . 24
VI. Condensationsprodukt aus Pyrogallol und Benzoylaceton . 25
Pikrinsäureadditionsprodukte der Oxybenzo-4-pyranole . . . 26
Acetylierungsprodukte der Oxybenzo-4,4-anhydromethylpyranole . 27
Methylierungsprodukte der Oxybenzo-4,4-anhydromethylpyranole . 31
Verhalten des Resorcin-Benzoylaceton-Condensationsproduktes gegen Brom und Oxydationsmittel . . . . . 31
Die Benzo-4,4-anhydromethylpyranolformel . . . . . 32
Reduktion von Oxybenzo-4-pyranol zu Oxybenzo-4-pyran . . 33

**Experimenteller Teil** . . . . . 34
Condensationsversuche . . . . . 34
Allgemeine Methode zur Condensation der Phenole mit β-Diketonen 34
I. 7-Oxybenzo-2-methyl-4,4-anhydromethylpyranol . 35
Condensation . . . . . 35
Darstellung der Farbstoffbase aus dem Chlorwasserstoffadditionsprodukt . . . . . 36
Spaltung durch 10%ige Kalilauge . . . . . 37
Aceton-p-nitrophenylhydrazon . . . . . 38
Resacetophenon . . . . . 39
II. 7-Oxybenzo-2-phenyl-4,4-anhydromethylpyranol 39
Condensation . . . . . 39
Darstellung der Farbstoffbase aus dem Chlorwasserstoffadditionsprodukt . . . . . 41
Spaltung durch 10%ige Kalilauge . . . . . 41
Acetophenon-p-nitrophenylhydrazon . . . . . 41

Seite

III. 5,7-Dioxybenzo-2-methyl-4,4-anhydromethylpyranol . . . . . 42
Condensation . . . . . 42
Darstellung der Farbstoffbase aus dem Chlorwasserstoffadditionsprodukt . . . . . 43
Spaltung durch 10%ige Kalilauge . . . . . 44
IV. 5,7-Dioxybenzo-2-phenyl-4,4-anhydromethylpyranol . . . . . 45
Condensation . . . . . 45
Darstellung der Farbstoffbase aus dem Chlorwasserstoffadditionsprodukt . . . . . 46
Spaltung durch 10%ige Kalilauge . . . . . 46
Acetophenonsemicarbazon . . . . . 46
Phloracetophenon . . . . . 47
V. 7,8-Dioxybenzo-2-methyl-4,4-anhydromethylpyranol . . . . . 48
Condensation . . . . . 48
Darstellung der Farbstoffbase aus dem Chlorwasserstoffadditionsprodukt . . . . . 49
Spaltung durch 10%ige Kalilauge . . . . . 49
Gallacetophenon . . . . . 50
VI. 7,8-Dioxybenzo-2-phenyl-4,4-anhydromethylpyranol . . . . . 50
Condensation . . . . . 50
Darstellung der Farbstoffbase aus dem Chlorwasserstoffadditionsprodukt . . . . . 51
Spaltung durch 10%ige Kalilauge . . . . . 52
Acetophenonphenylhydrazon . . . . . 52
Darstellung der Pikrinsäureadditionsprodukte der Oxybenzo-4-pyranole . . . . . 52
I. Pikrinsäureverbindung des Resorcin-Acetylaceton-Condensationsproduktes . . . . . 53
II. Pikrinsäureverbindung des Resorcin-Benzoylaceton-Condensationsproduktes . . . . . 53
III. Pikrinsäureverbindung des Phloroglucin-Acetylaceton-Condensationsproduktes . . . . . 54
IV. Pikrinsäureverbindung des Phloroglucin-Benzoylaceton-Condensationsproduktes . . . . . 54
V. Pikrinsäureverbindung des Pyrogallol-Acetylaceton-Condensationsproduktes . . . . . 55
VI. Pikrinsäureverbindung des Pyrogallol-Benzoylaceton-Condensationsproduktes . . . . . 55
Acetylierung der Oxybenzo-4,4-anhydromethylpyranole . . . . . 56
I. 7-Acetoxybenzo-2-methyl-4,4-anhydromethylpyranol . . . 56
II. Acetylierungsprodukte des Resorcin-Benzoylaceton-Condensationsproduktes . . . . . 57

Seite

a) Das 7-Acetoxybenzo-2-phenyl-4,4-anhydromethylpyranol 57
b) Das isomere Acetylierungsprodukt . . . . . 58
III. 5,7-Diacetoxybenzo-2-methyl-4,4-anhydro-methylpyranol . . 59
IV. 5,7-Diacetoxybenzo-2-phenyl-4,4-anhydro-methylpyranol . . 59
V. 7,8-Diacetoxybenzo-2-methyl-4,4-anhydro-methylpyranol . . 60
VI. Acetylierungsprodukte des Pyrogallol-Benzoylaceton-Condensationsproduktes . . . . . 60
a) Das 7,8-Diacetoxybenzo-2-phenyl-4,4-anhydromethylpyranol . . . . . 60
b) Das isomere Acetylierungsprodukt . . . . . 61
Methylierung der Oxybenzo-4,4-anhydromethylpyranole . . . . . 61
Methylierungsprodukte des Resorcin-Benzoylaceton-Condensationsproduktes . . . . . 62
a) Das 7-Methoxybenzo-2-phenyl-4,4-anhydromethylpyranol 62
b) Das isomere Methylierungsprodukt . . . . . 62
Reduktion von Oxybenzo-4-pyranol zu Oxybenzo-4-pyran . . . . . 63
7-Oxybenzo-2-phenyl-4,4-methylpyran . . . . . 64
7-Acetoxybenzo-2-phenyl-4,4-methylpyran . . . . . 65